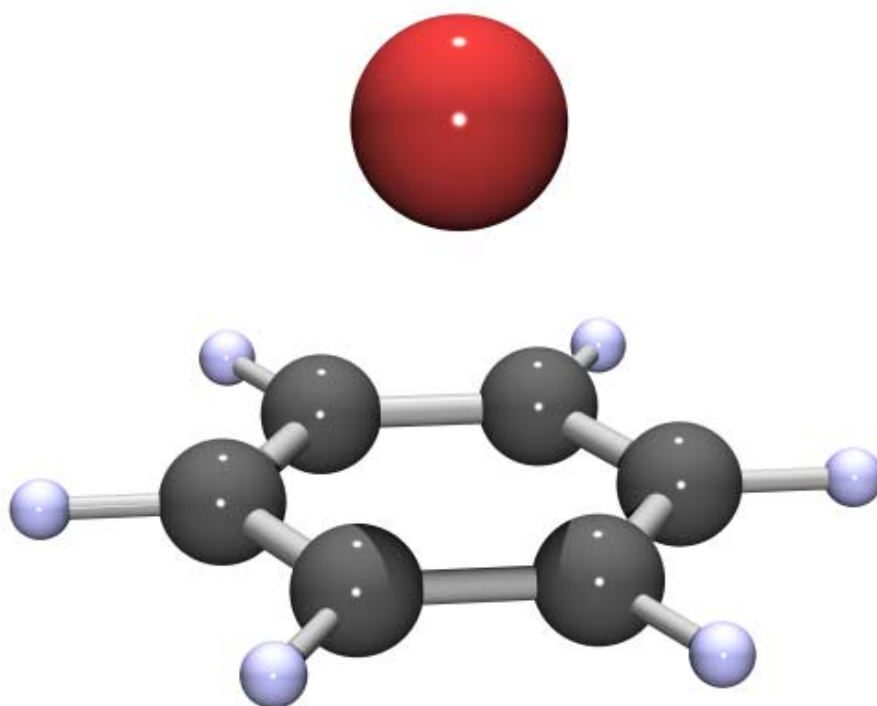


**Gasphasenstudien zu
aromatischen Kohlenwasserstoffen
und deren Übergangsmetallkomplexe**



Gasphasenstudien zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Übergangsmetallkomplexe

von

Diplom-Chemikerin Katrin Schroeter

**Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Tag der mündlichen Prüfung: 10. April 2001

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Drs. h.c. Helmut Schwarz

Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Blechert

Berlin 2001

D 83

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Drs. hc. Helmut Schwarz für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis unter besten Bedingungen forschen zu dürfen sowie für sein stetes Vertrauen in meine Arbeit und die großzügige finanzielle Unterstützung. Zudem sei der Volkswagenstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die teilweise Finanzierung meiner Arbeit gedankt. Bei Herrn Prof. Dr. Siegfried Blechert bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Detlef Schröder für seine stete Unterstützung meiner Arbeit durch fruchtbare Diskussionen und zahlreiche Anregungen sowie für seine geduldige Hilfsbereitschaft.

Bei meinen Koautoren Dr. Christoph Schalley und Dr. Ralf Wesendrup bedanke ich mich für Ihre wertvollen Beiträge zu den gemeinsamen Projekten sowie die inspirierende und angenehme Zusammenarbeit. Meinen Freunden und Kollegen Dr. Josef Pernerstorfer, Dr. Elke Genersch, Dipl.-Chem. Jessica Loos und Dipl.-Chem. Konrad Koszinowski danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung, mit der sie zu meiner Arbeit beitrugen.

Dr. Thomas Weiske sei dafür gedankt, dass er das Computernetzwerk betreute und die Massenspektrometer immer wieder zum Laufen brachte. Mein Dank gilt Waltraud Zummack für die Synthesen von 1,5-Hexatriin und 5-(*N,N*,-Dimethyl)cyclopentadien und für ihre in allen praktischen Belangen immer selbstverständlich entgegengebrachte Hilfe. Den Mitarbeitern des Instituts und der Bibliothek gebührt Dank für ihre vielfältigen unterstützenden Tätigkeiten, sowie meinen Praktikanten für ihren Einsatz bei den Synthesen.

Weiterer Dank sei an die externen Kooperationspartner Prof. Dr. Olaf Wiest und Dr. G. Davi Reddy (USA, Indiana), Prof. Dr. Thomas Bally und Dipl.-Chem. Claudio Carra (Schweiz, Fribourg) sowie Prof. Dr. Armin de Meyere und Dr. Sergei Kozhushkov (Deutschland, Göttingen) für die fruchtbare Zusammenarbeit gerichtet.

Abschließend danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern der Gruppe, die mir das Forschen im Arbeitskreis Schwarz sehr angenehm machten. Besonders schätzte ich den freundschaftlichen Umgang und die stets konstruktive Arbeitsatmosphäre.

Kurzzusammenfassung

Katrin Schroeter:

Gasphasenstudien zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Übergangsmetallkomplexe

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung der Reaktivität und die Charakterisierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie deren Metallkomplexen in der Gasphase mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden. Ergänzend finden Isotopenmarkierungstechniken, quantenchemische Rechnungen und Matrixisolationsexperimente Anwendung.

Ein Schwerpunkt liegt auf der modellhaften Untersuchung pericyclischer Reaktionen. Anhand von Studien zur metallvermittelten [4+2]-Cycloaddition wird ein mechanistisches Gesamtbild für die metallvermittelte Reaktion verschiedener Diene und Alkine entwickelt. Außerdem werden Untersuchungen zur Elektronentransfer-katalysierten [2+2]-Retrocyclisierung von Dibenzol vorgestellt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung der Zerfallsprozesse polyaromatischer Kohlenwasserstoffe unter extremen Bedingungen. Für das Modellsystem Naphthalin können wichtige Beiträge zur Identifikation des entstehenden Hauptprodukts geliefert werden.

Studien zur Charakterisierung von Aromaten vervollständigen die Arbeit. Es werden systematische Untersuchungen zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase vorgestellt. Am Beispiel verschiedener C_6H_6 -Strukturen wird die Möglichkeit, isomere Anionen und Kationen sowie metallgebundene Spezies mit massenspektrometrischen Methoden zu differenzieren, vorgestellt. Als besonders wertvoll erweisen sich Ladungsumkehrexperimente, die es ermöglichen, strukturcharakteristische Informationen von Kohlenwasserstoffkationen zu erhalten. Die Differenzierung der C_6H_6 -Anionen erlaubt den Nachweis von vier verschiedenen $C_6H_6^+$ -Spezies. In der Literatur beschrieben ist bisher lediglich das 2,4-Dimethylen-cyclobutan-1,3-diylanion.

Zur weiteren Charakterisierung von Metallkomplexen werden die Bindungsdissoziationsenergien von Metall-Aren-Komplexen systematisch untersucht. Es wird gezeigt, dass Korrelationen zwischen den Metall-Aren-Bindungsdissoziationsenergien und den Ionisierungsenergien der entsprechenden Liganden existieren, die eine Abschätzung von unbekannten Metall-Aren-Bindungsenergien ermöglichen.

Inhalt

1	Einleitung	9
2	Die Massenspektrometrie: Grundlagen und Methodik	11
2.1	Der unimolekulare Zerfall	11
2.2	Die kinetische Methode	15
2.3	Ion-Molekül-Reaktionen	17
2.4	Das Sektorfeld-Massenspektrometer	19
2.4.1	Einlasssysteme	20
2.4.2	Ionenerzeugung	20
2.4.3	Ionenbewegung und –selektion	20
2.4.4	Unimolekulare Zerfallsreaktionen	21
2.4.5	Stoßaktivierte Zerfallsreaktionen	22
2.4.6	<i>Charge Stripping</i> -Experimente	23
2.4.7	<i>Charge Reversal</i> -Experimente	23
2.4.8	Neutralisations-Reionisations-Experimente	24
2.4.9	MS ⁿ -Experimente	25
2.5	Das FT-ICR-Massenspektrometer	25
3	Metallvermittelte [4+2]-Cycloadditionen	29
3.1	Einleitung	29
3.1.1	M ⁺ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Butadien und Acetylen	30
3.1.2	Effekte von Substituenten auf die Fe ⁺ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition	34
3.2	Fe ⁺ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition von Benzocyclobuten und Acetylen	41
3.2.1	Intermediate	46
3.2.2	Die Rolle von Substituenten	47
3.2.3	Gezielte Insertion von Fe ⁺ ins Benzocyclobutengerüst	50
3.2.4	Zusammenfassung	57
4	Bindungsdissoziationsenergien von Aren-Metall-Komplexen	59
4.1	Methylsubstituierte Aromaten	60
4.2	Heteroatomsubstituierte Aromaten	64
4.3	Heteroaromaten	67
4.4	Kondensierte Aromaten	71
4.5	Einfluss von Deuteriummarkierungen	73
4.6	Korrelation der Bindungsdissoziationsenergien mit Ionisierungsenergien	74

5	Charakterisierung von isomeren Kohlenwasserstoffen	81
5.1	$C_6H_6^{\bullet+}$	82
5.2	$C_6H_6^{\bullet-}$	86
5.2.1	$^-\text{CR}^+$ - und $^-\text{NR}^+$ -Massenspektren	90
5.2.2	CA^- und $^-\text{NR}^-$ -Massenspektren	94
5.2.3	Zusammenfassung	97
5.3	C_6H_6/Fe^+	99
5.4	$C_8H_6^{\bullet+}$	101
5.4.1	MI-, CA- und CS- Massenspektren	105
5.4.2	$^+\text{NR}^+$ -Massenspektren	106
5.4.3	CR-Massenspektren	108
5.4.4	C_8H_6 aus Cyclooctatetraen	110
5.4.5	Diskussion	112
5.4.6	Zusammenfassung	118
6	Dibenzol	121
6.1	Die Stabilität von Dibenzol	122
6.2	Molekulationen von Dibenzol	125
6.3	Protonenkatalyse der [2+2]-Cycloreversion von Dibenzol*	127
6.4	Metallkatalyse der [2+2]-Cycloreversion von Dibenzol	128
6.5	Matrixexperimente zur Reaktivität von Dibenzol*	130
6.6	Quantenchemische Berechnungen*	132
6.7	Zusammenfassung	135
7	Zusammenfassung und Ausblick	137
8	Synthesen	141
8.1	Synthese von 3-Methylcyclohexa-1,4-dien	141
8.2	Synthese von 6-Methylfulven	142
8.3	Synthese von 1,4-Dihydronaphthalin	142
8.4	Synthesen von Benzocyclobuten-1-ol, 1-Chlorbenzocyclobuten und Benzocyclobuten	143
8.5	Synthese von Benzocyclobuten-1,2-diol	143
8.6	Synthesen von 2,2-d ₂ -1-Indanon und 1,1,3,3-d ₄ -2-Indanon	144
8.7	Synthesen von 2,7-Dichlor-3,5-octadiin und 2,4,6-Octatriin	145
9	Literaturhinweise und Anmerkungen	146

1 Einleitung

Seit der Entdeckung des Benzols 1825 durch Faraday und der historischen Veröffentlichung^[1] von Kekulé 1865 zur Konstitution von Aromaten ist das Interesse an dieser in vielerlei Hinsicht einzigartigen Substanzklasse ungebrochen. In der Natur kommen Aromaten in Pflanzen z. B. als Farbstoffe, Alkaloide und etherische Öle, sowie in tierischen Organismen z. B. als aromatische Aminosäuren, Hormone und Neurotransmitter vor. Auch in industriellen Produkten finden sich vielfach aromatische Verbindungen. Einige der klassischen Vertreter sind Pharmazeutika, Riechstoffe, Kunststoffe, Farbstoffe und Lösungsmittel.

In der aktuellen Forschung spielen aromatische Verbindungen auf vielen Gebieten eine Rolle. Hier sind unter anderem Calixarene, Fullerene, Nanoröhren, Dendrimere, Flüssigkristalle und die Wirkstoffsynthese zu nennen. Gegenwärtig werden aromatische Kohlenwasserstoffe überwiegend aus fossilen Rohstoffen gewonnen. Die Verknappung dieser Rohstoffe wird in Zukunft zu einem zunehmenden Interesse an der katalytischen Synthese von aromatischen Verbindungen aus kleinen aliphatischen Kohlenstoffeinheiten führen. Katalytische Reaktionen werden auch bei der chemischen Umsetzung von Aromaten eine immer größere Bedeutung erlangen.^[2] Bei all diesen Prozessen spielen Übergangsmetallkomplexe eine zentrale Rolle. Eine der größten Herausforderungen besteht darin, für eine spezielle Anwendung den optimalen Katalysator zu finden. Da verlässliche Voraussagen über die Katalysatoreigenschaften meist nicht möglich sind, wird der geeignete Katalysator durch empirische Variation von Metallen, Liganden und Reaktionsbedingungen ermittelt.

Die gezielte Entwicklung von Katalysatoren ist ohne ein tiefer greifendes Verständnis sowohl der Metall-Ligand- als auch der Metall-Substrat-Wechselwirkungen, zu deren Untersuchung sich uni- und bimolekulare Gasphasenreaktionen bewährt haben,^[3] nicht möglich. Die Verwendung des Massenspektrometers als Reaktionsgefäß^[4] für Gasphasenstudien erlaubt es, die intrinsischen Eigenschaften von Metall und Reaktanden zu studieren, da die komplizierenden Einflüsse der kondensierten Phase (Lösungsmittel-, Aggregations- und Gegenioneneffekte) wegfallen. Neben der Bestimmung der Reaktivität von Metallkomplexen können mit Hilfe des Massenspektrometers auch rein organische Verbindungen auf ihre intrinsischen Eigenschaften hin untersucht werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktivität und der Charakter von aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie deren Metallkomplexen in der Gasphase untersucht. Die Schwerpunkte liegen auf der modellhaften Untersuchung (1) pericyclischer Reaktionen sowie (2) der Zerfallsprozesse polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Arbeit ist abgerundet durch systematische Studien zur Charakterisierung von Aromaten, beginnend mit (3) der Differenzierung von isomeren Kohlenwasserstoffen bis hin zur (4) Untersuchung der Metall-Ligand-Bindung.

- (1) Am Beispiel der [4+2]-Cycloaddition mit anschließender Eliminierung werden mechanistische Details einer pericyclischen Aufbaureaktion aus kleineren Kohlenwasserstoffeinheiten studiert, wobei auch Isotopenmarkierungsexperimente zur Anwendung kommen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei dem Einfluss von Substituenten und der Rolle des Metalls gewidmet.

Am Beispiel von Dibenzol wird der Elektronentransfer-katalysierte Mechanismus der Retrocyclisierung mit massenspektrometrischen Methoden untersucht. Vergleichend werden neben Matrixisolationsexperimenten auch quantenchemische Rechnungen präsentiert, welche die Beschreibung der Potenzialenergiehyperfläche ermöglichen und eine ideale Ergänzung zu den Gasphasenexperimenten darstellen.

- (2) Das einfachste Modell für polyaromatische Kohlenwasserstoffe bildet Naphthalin, an dessen Beispiel die seit langem ungelöste Frage der Identität eines der Hauptzerfallsproduktes von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht wird. Eine Schlüsselfunktion bei der Lösung dieses Problems kommt der Charakterisierung isomerer Kohlenwasserstoffe zu.
- (3) Es werden systematische Studien zur massenspektrometrischen Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen vorgestellt, wobei die Differenzierung isomerer Anionen und Kationen sowie metallgebundener Spezies anhand von C_6H_6 -Isomeren untersucht wird.
- (4) Für das Verständnis der katalytischen Aktivität von Metallen sind die Eigenschaften der Metall-Ligand-Bindung von zentraler Bedeutung. Daher wird eine systematische Studie zur Metallion-Aromat-Bindung vorgestellt und es werden Zusammenhänge zwischen den Bindungsdissoziationsenergien der Komplexe und den Ionisierungsenergien der Liganden aufgezeigt.

2 Die Massenspektrometrie: Grundlagen und Methodik

Dieses Kapitel beinhaltet eine knappe Einführung in die physikalischen Grundlagen der Gasphasenchemie, die zum Verständnis von unimolekularen Zerfällen und Ion-Molekülreaktionen notwendig sind. Ferner wird ein kurzer Überblick über die verwendeten Massenspektrometer und die experimentellen Methoden gegeben. Die meisten der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden an einem Sektorfeld-Massenspektrometer durchgeführt. Die übrigen MS-Ergebnisse wurden mit einem Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) erzielt.

2.1 Der unimolekulare Zerfall

Mit den üblichen Ionisierungsmethoden (EI: *electron ionization*) werden in der Quelle eines Massenspektrometers die Ionen durch einzelne Elektronenstöße erzeugt. Bei dem vorliegenden Druck von 10^{-9} mbar – 10^{-6} mbar finden keine weiteren Kollisionen statt, und daher erfolgt auch kein Energieaustausch zwischen den Teilchen. Die innere Energie eines Ions bleibt deshalb während des Experiments konstant, wenn keine Fragmentierung stattfindet (und wenn man den Energieverlust durch Strahlung vernachlässigt^[5]). Die bei der Ionisierung zugeführte innere Energie der Teilchen wird auf die verschiedenen Freiheitsgrade verteilt und führt zu Ionen mit unterschiedlicher Energie. Diese Energieverteilung kann durch die *Maxwell-Boltzmann*-Statistik nicht ausreichend beschrieben werden. Verschiedene Modelle zur Beschreibung der Energetik von unimolekularen Zerfällen wurden daher entwickelt.^[6] Hier sei nur auf die beiden wichtigsten, die Quasi-Equilibrium-Theorie^[7] und die Rice-Rampsberger-Kassel-Marcus-Theorie^[8] (RRKM-Theorie), hingewiesen. In diesen Ansätzen wird davon ausgegangen, dass die Ionisierung der Moleküle, die zur Bildung angeregter Molekülionen führt, sehr schnell abläuft verglichen mit der Zeit, die zur Dissoziation benötigt wird. Die Übergänge zwischen den verschiedenen erreichbaren Energiezuständen in den Molekülionen erfolgen so schnell, dass vor der Dissoziation die Energie eines Ions statistisch

über alle erreichbaren inneren Freiheitsgrade verteilt ist.^[9] Das verwendete Modell ist schematisch in Abbildung 2-1 veranschaulicht: Die Dissoziation des Mutterions AB^+ zu A^+ und B erfolgt, wenn die innere Energie E des Ions die Energiebarriere (Aktivierungsenergie E_0) des aktivierten Komplexes überschreitet.

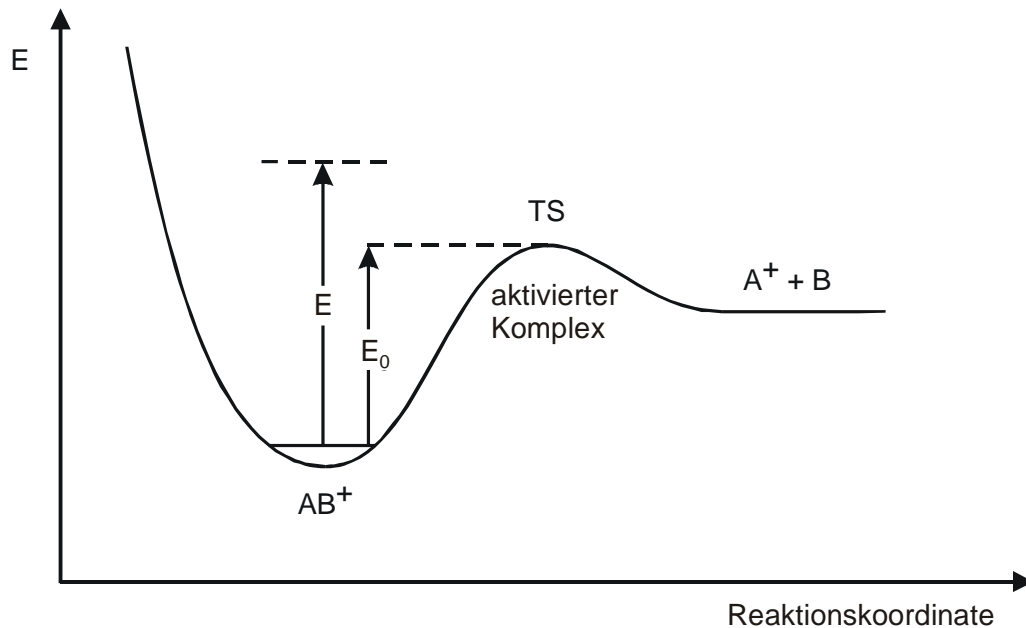


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Potentialenergiefläche für den unimolekularen Zerfall eines Ions AB^+ .

Die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ einer bestimmten Fragmentierungsreaktion hängt von der inneren Energie des Ions (E) und der Geometrie des aktivierten Komplexes ab und kann nach Gleichung 2-1 berechnet werden:

Gleichung 2-1:

$$k(E) = \sigma \cdot \frac{G(E - E_0)}{h \cdot N(E)}$$

σ ist dabei der Symmetriefaktor, $G(E - E_0)$ die Anzahl der Schwingungs- und Rotationszustände des aktivierten Komplexes bei der Energie E , h das plancksche Wirkungsquantum und $N(E)$ die Zustandsdichte des angeregten Ions. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ müssen die Struktur, die Zustandsdichte des aktivierten Komplexes und die Aktivierungsenergie bekannt sein, die durch *ab initio*-Rechnungen zugänglich sind.

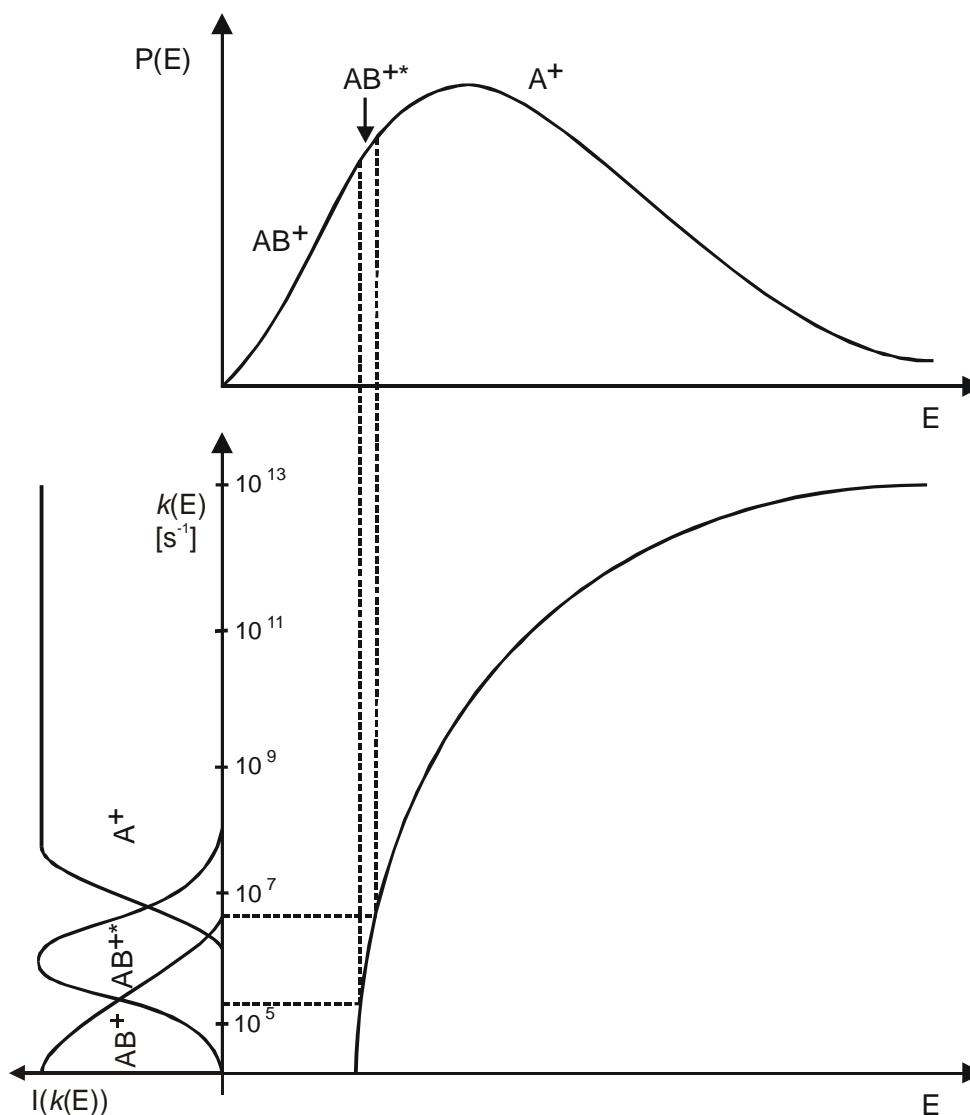


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der $k(E)$ -Funktion (unten) und der Verteilung der inneren Energie (oben) mit den Bereichen, die zu den Molekülionen AB^+ , den metastabilen Ionen AB^{+*} und den Fragment-Ionen A^+ beitragen, sowie der Intensität dieser Ionen in Abhängigkeit von $k(E)$ (links unten).

Die Intensitäten, mit denen das Mutterion AB^+ , das metastabile Ion AB^{+*} und das Fragment A^+ auftreten, hängen sowohl von der Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ als auch von der Energieverteilung $P(E)$ ab. Beide Funktionen sind in Abbildung 2-2 schematisch dargestellt. Die Energiebereiche, die zu der Bildung von Mutterionen, metastabilen Ionen und Fragmenten führen, sind durch die Zeitskala des Massenspektrometers (MS) bedingt und in der Abbildung durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Für Sektorfeldgeräte gilt: Ionen mit einer Geschwindigkeitskonstanten kleiner als ca. 10^4 s^{-1} dissoziieren nicht innerhalb der Verweilzeit im MS und werden folglich als Mutterion AB^+ detektiert. Die Ionen, deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwischen 10^5 s^{-1} – 10^7 s^{-1} liegen, treten als metastabile

Ionen auf, d. h. ihre innere Energie ist genau so hoch, dass sie innerhalb der Zeitskala des MS-Experiments, aber nach der Extraktion aus der Ionenquelle dissoziieren. Ist die Geschwindigkeitskonstante größer 10^6 s^{-1} , zerfallen die Ionen bereits in der Ionenquelle und treten in einem sogenannten Quellenspektrum als Fragmente (A^+) auf.^[10] Am linken Rand der Abbildung 2-2 ist die Intensität der einzelnen Ionen in Abhängigkeit von $k(E)$ dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ des unimolekularen Zerfalls ist nicht nur von der inneren Energie des Ions, sondern auch von der Geometrie des aktivierten Komplexes abhängig. Dabei unterscheidet man sogenannte lockere (*loose*) und geordnete (*tight*) Übergangsstrukturen. Lockere Übergangsstrukturen treten insbesondere bei Dissoziationsreaktionen auf, wie sie oben beschrieben sind. Sie besitzen eine große Anzahl niedrig liegender Energiezustände, wodurch die Funktion $k(E)$ für lockere Übergangsstrukturen bei Energien nahe der Auftrittsenergie steil ansteigt. Geordnete Übergangsstrukturen sind vornehmlich bei Umlagerungsreaktionen zu finden; sie besitzen stärkere Bindungen, und bei niedrigen Energien sind einige Freiheitsgrade eingefroren. Daher ist die Anfangssteigung der Funktion $k(E)$ für Reaktionen, die über geordnete Übergangsstrukturen verlaufen, geringer als für Reaktionen, die über lockere Übergangsstrukturen verlaufen.

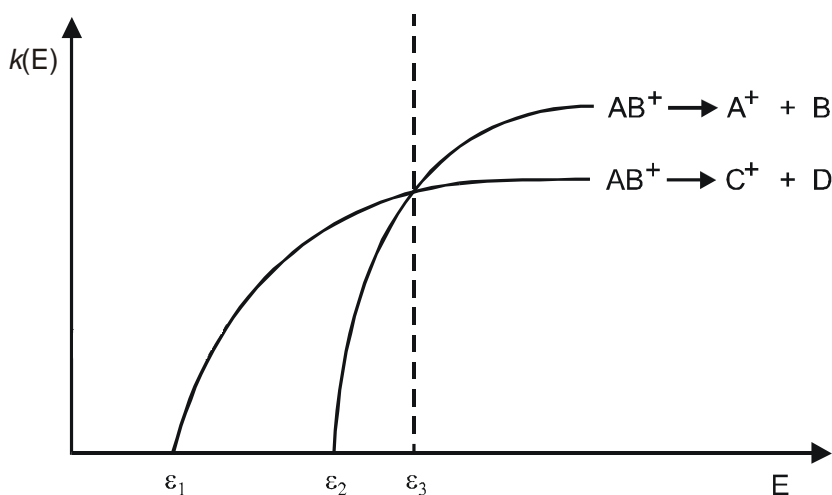


Abbildung 2-3: Energieabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für konkurrierende unimolekulare Reaktionen.

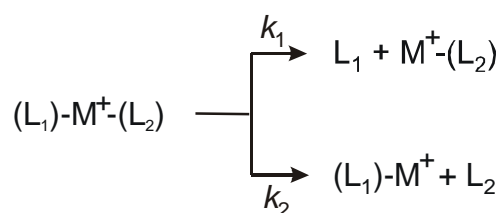
In Abbildung 2-3 ist die Situation für zwei konkurrierende Prozesse, die Dissoziation $AB^+ \rightarrow A^+ + B$ und die Umlagerung $AB^+ \rightarrow C^+ + D$, dargestellt. Die Umlagerungsreaktion besitzt typischerweise eine geringere Auftrittsenergie als der Dissoziationsprozess, da sie zu

stabileren Produkten führt und somit enthalpisch begünstigt ist. Folglich treten bei niedrigen Energien ($\epsilon_1 < E < \epsilon_2$) ausschließlich die Umlagerungsprodukte $C^+ + D$ auf. Erhöht sich die innere Energie der Teilchen auf $E > \epsilon_2$, so beginnt der energetisch weniger günstige Dissoziationsprozess mit der Umlagerung zu konkurrieren. Bei Energien $E > \epsilon_3$ überwiegt schließlich die Dissoziation.

2.2 Die kinetische Methode

Unter bestimmten Voraussetzungen können aus der Messung zweier konkurrierender Dissoziationsreaktionen eines Komplexes Aussagen über dessen thermochemische Eigenschaften gewonnen werden.^[11] Die kinetische Methode wurde von der Gruppe um R. G. Cooks entwickelt und ist eine generelle Methode zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen geladenen und neutralen Spezies.^[12] In der vorliegenden Arbeit wurde sie ausschließlich zur Bestimmung von Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von Metall-Ligandkomplexen verwendet. Dazu wurden metastabile Metall-Bisligandkomplexe $(L_1)-M^+-(L_2)$ erzeugt, die in einem spontanen Zerfall mit der Reaktionsgeschwindigkeit k_1 unter Verlust von L_1 oder mit der Reaktionsgeschwindigkeit k_2 unter Verlust von L_2 fragmentieren können (Gleichung 2-2).

Gleichung 2-2:



Da die Fragmentierung nur einfache Ligand-Metall-Bindungsbrüche erfordert, sollten keine oder nur vernachlässigbare energetische Barrieren oberhalb der Austrittskanäle auftreten. Unter dieser Voraussetzung ist die Differenz der kritischen Energien $\Delta\epsilon_0$ der beiden Fragmentierungsprozesse ungefähr gleich der Differenz der Bindungsdissoziationsenergien ΔBDE . Die Energetik dieses Prozesses ist in Abbildung 2-4 dargestellt.

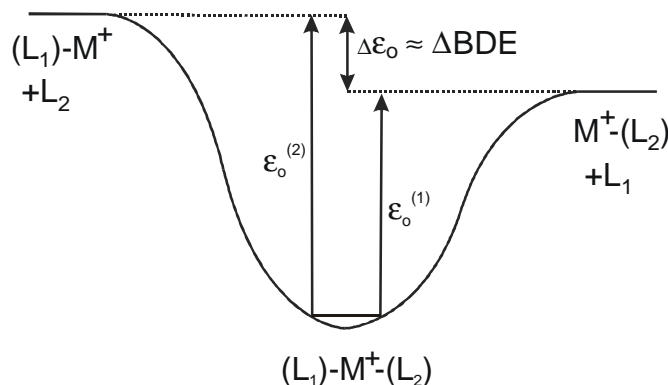


Abbildung 2-4: Energiediagramm des Bisligand-Metallkomplexes und der Produkt-Ionen des unimolekularen Zerfalls. $\epsilon_o^{(x)}$ ist die kritische Energie der Fragmentierung der Metall-Ligand-Bindung $M^+-(L_x)$.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass die innere Energie des Metallbisligandkomplexes einer Boltzmannverteilung entspricht, beschreibt die Arrheniusgleichung 2-3 den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der kritischen Energie ϵ_o . Dabei ist A der Frequenzfaktor, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

Gleichung 2-3:

$$k = Ae^{-\frac{\epsilon_o}{RT}}$$

Ist die Voraussetzung erfüllt, dass zwei ähnlich gebundene Liganden L_1 und L_2 an das Metallzentrum komplexieren, also zwei ähnliche Bindungsbrüche miteinander konkurrieren, dann sind die Frequenzfaktoren für beide Prozesse ungefähr gleich. Damit ergibt sich für die Differenz der Bindungsdissoziationsenergien:

Gleichung 2-4:

$$\frac{\Delta BDE}{RT} = \ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \left[\frac{M^+-(L_2)}{M^+-(L_1)} \right]$$

Unter den genannten Bedingungen ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_1/k_2 gleich dem Verhältnis der gemessenen Ionenintensitäten $[M^+-(L_2)]/[M^+-(L_1)]$, wenn zusätzlich die massenabhängige Effizienz der Fragmentierungsprozesse berücksichtigt wird. Folglich ist es bei Kenntnis der effektiven Temperatur^[13] der Ionen möglich, aus der Messung des Verhältnisses der Ionenintensitäten der konkurrierenden Dissoziationsreaktionen die Differenz der Bindungsdissoziationsenergien der beiden Liganden zum Metallion zu bestimmen.

2.3 Ion-Molekül-Reaktionen

In Abbildung 2-5 ist ein Beispiel für eine typische Potentialenergiefläche einer Ion-Molekül-Reaktion dargestellt.^[14] Ausgehend von der Reaktion des Ions A^+ mit dem neutralen Molekül B wird der Begegnungskomplex AB^+ gebildet. Die dabei freigesetzte Energie $E = \epsilon_2 - \epsilon_0$ kann unter Hochvakuumbedingungen nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgeführt werden und wird folglich als innere Energie im angeregten Komplex gespeichert. Die Gesamtenergie ϵ_2 der Teilchen bleibt während der gesamten Reaktion konstant. Der Begegnungskomplex AB^+ kann entweder wieder in die Ausgangsprodukte $A^+ + B$ dissoziieren oder zu CD^+ umlagern, um schließlich in $C^+ + D$ zu zerfallen. Das Verhältnis von Produktbildung zu Rückreaktion wird von der inneren Energie $E_I = \epsilon_2 - \epsilon_0$ des Begegnungskomplexes, der Aktivierungsenergie $E_A = \epsilon_1 - \epsilon_0$ und der Geometrie der Übergangsstruktur (TS) bestimmt (vergl. Kapitel 2.1).

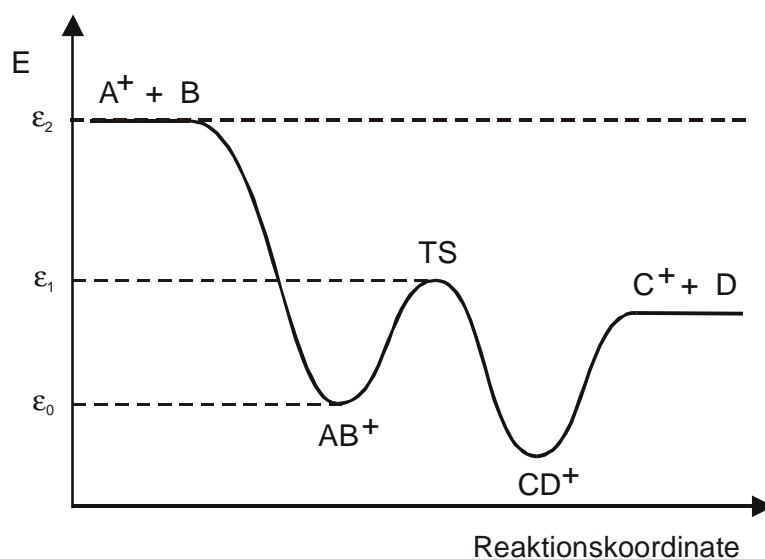


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Potentialenergiefläche einer Ion-Molekül-Reaktion.

Von besonderem Interesse ist die quantitative Bestimmung der Bildung der Produkte, welche durch die Effektivität Φ beschrieben wird. Diese wird als das Verhältnis der aus experimentellen Daten ermittelbaren Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung ($k_{\text{exp.}}$) und der theoretisch bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten der Ion-Molekül-Kollision ($k_{\text{koll.}}$), also der höchstmöglichen Geschwindigkeitskonstanten, angegeben (Gleichung 2-1).

Gleichung 2-5:

$$\Phi = \frac{k_{\text{exp.}}}{k_{\text{koll.}}}$$

Für die betrachtete Modellreaktion $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$ kann ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung angegeben werden (Gleichung 2-6), da unter den Hochvakuumbedingungen des Massenspektrometers termolekulare Stöße praktisch ausgeschlossen werden können und die Konzentration von B konstant gehalten wird.

Gleichung 2-6:

$$-\frac{d}{dt}[A^+] = k_{\text{exp.}}[B][A^+] = k_{\text{pseudo}}[A^+]$$

Aus der logarithmischen Auftragung der Konzentration $[A^+]$ gegen die Zeit t kann k_{pseudo} bestimmt werden. Zur Ermittlung der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung wird Gleichung 2-7 verwendet. Die dazu erforderliche Teilchenkonzentration $[B]$ wird aus dem Druck $p(B)$, dem Faktor $R_x(B)$, der die Empfindlichkeit der Druckmessröhre gegenüber B beschreibt,^[15] und einem Kalibrierungsfaktor f bestimmt.^[16]

Gleichung 2-7:

$$k_{\text{exp.}} = k_{\text{pseudo}}[B]^{-1} = k_{\text{pseudo}} \frac{R_x(B)}{f \cdot p(B)}$$

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Ion-Molekül-Kollision $k_{\text{koll.}}$ wurden verschiedene Modelle entwickelt.^[17] Hier soll nur Gleichung 2-8 nach der sogenannten *average dipole orientation*-Theorie (ADO-Theorie) erwähnt werden.^[18] Diese Gleichung beschreibt die Wechselwirkung eines Ions mit einem Neutralteilchen, wobei die Ladung q des Ions, die Polarisierbarkeit α und das permanente Dipolmoment μ_D des Neutralteilchens sowie die reduzierte Masse m_r beider Teilchen Berücksichtigung finden. In den Term der Wechselwirkung des permanenten neutralen Dipols gehen ferner die *dipol locking constant* c , die eine Funktion des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit ist, die Temperatur T und die Boltzmannkonstante k_B mit ein.^[19]

Gleichung 2-8:

$$k_{ADO} = 2\pi \cdot q \left[\sqrt{\frac{\alpha}{m_r}} + \mu_D c \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot k_B m_r T}} \right]$$

2.4 Das Sektorfeld-Massenspektrometer

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen von unimolekularen bzw. stoßinduzierten Zerfällen von Molekülonen wurden mit Hilfe eines modifizierten VG ZAB-HF-2F/AMD 604 Viersektorfeld-Massenspektrometers^[20] durchgeführt. Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 2-6 schematisch dargestellt. Die Anordnung von zwei gekoppelten, doppelt fokussierenden MS-Geräten ergibt eine BEBE-Konfiguration (B repräsentiert einen magnetischen Sektor, E einen elektrostatischen Sektor), die MS^n -Experimente ($n \leq 5$) ermöglicht. Sieben differenziell gepumpte Kollisionszellen, die in den verschiedenen feldfreien Bereichen angeordnet sind, sowie vier Detektoren erlauben eine Vielzahl verschiedener Experimente, wie z. B. Stoßaktivierung, Ladungsumkehr und -verdopplung. Die Verfügbarkeit von zwei Deflektoren ermöglicht die Untersuchung von Neutralteilchen. In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Experimente und technische Details des Gerätes genauer erläutert.

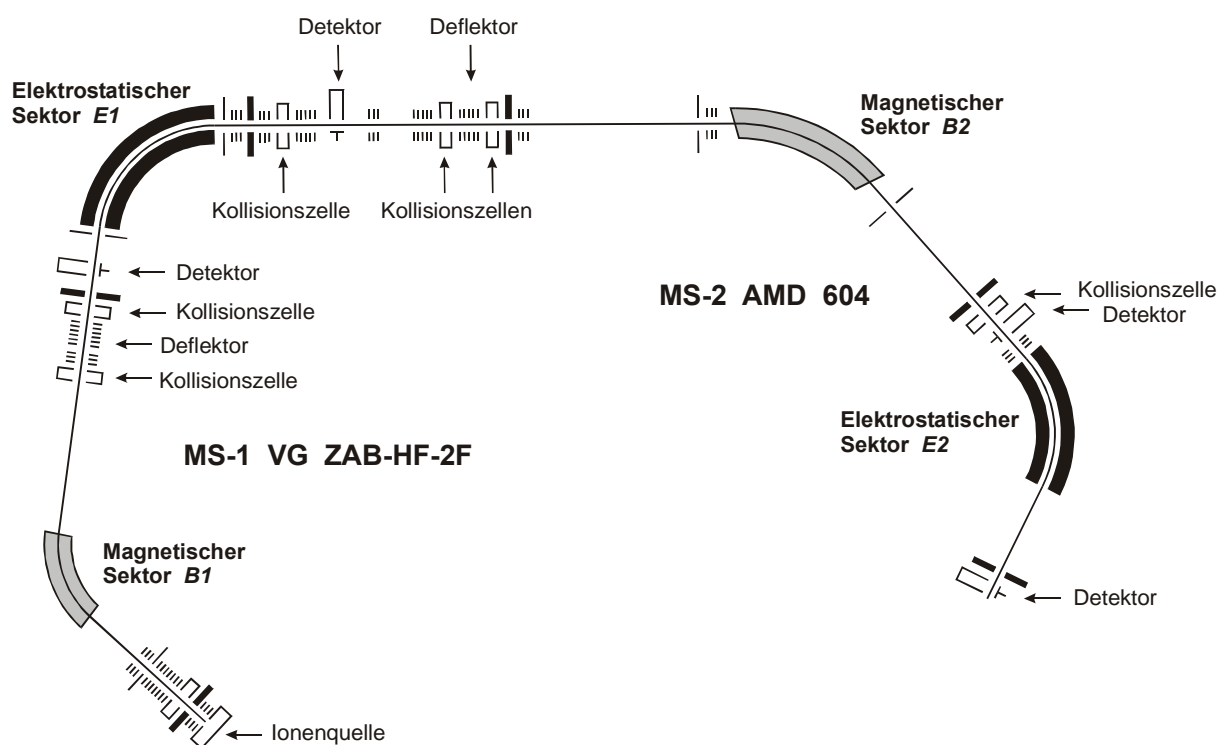


Abbildung 2-6: Schematischer Aufbau des Viersektoren-Massenspektrometers.

2.4.1 Einlasssysteme

Das verwendete Sektorfeld-Massenspektrometer verfügt über vier verschiedene Einlasssysteme:

- a) Eine dünne Kapillare für die Zugabe von Gasen.
- b) Ein beheizbares Reservoir (20 – 300 °C), das durch ein Septum zugänglich und über eine beheizbare Quarzkapillare mit dem Quellenraum verbunden ist. Dieses Septumeinlasssystem ist für die Zufuhr von gasförmigen und flüssigen Proben mit einem Siedepunkt bis zu 300 °C geeignet.
- c) Einen beheizbaren direkten Einlass (35 – 700 °C) für feste Proben und schwer verdampfbare Flüssigkeiten.
- d) Ein Einlasssystem, welches nur aus Glas- und Teflonteilen besteht und speziell für Proben konzipiert wurde, die sich an Metalloberflächen zersetzen, wie z. B. Peroxide.^[21] Dieser Einlass erlaubt die Zugabe von Gasen, leicht verdampfbaren Flüssigkeiten und Feststoffen.

2.4.2 Ionenerzeugung

Zur Ionenerzeugung^[22] stehen an dem verwendeten VG ZAB-HF-2F/AMD 604 prinzipiell drei verschiedene Möglichkeiten zu Verfügung: Chemische Ionisierung (CI)^[23], Elektronenionisierung (EI)^[22c,24] und *fast atom bombardment* (FAB)^[25]. Organische Radikalkationen wurden in der Regel durch EI bei 70 eV Elektronenenergie erzeugt. CI wurde im Allgemeinen zur Erzeugung von Metall-Ligand-Komplekxkationen verwendet, wobei Mischungen des gewünschten organischen Substrats und geeigneter, leicht flüchtiger Metallvorläufer (Cr(CO)_6 , $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Fe(CO)_5 , $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$) mit Hilfe von CO als CI-Gas ionisiert wurden. Zur Erzeugung von Anionen (NICI, *negative ion chemical ionization*)^[22a,26] wurde N_2O als Elektronenübertragungsgas verwendet. Zur Optimierung der Komplexionenausbeute wurde der Druck in der Ionenquelle bei allen CI-Experimenten zwischen 10^{-4} mbar und 10^{-5} mbar gehalten und die Repellerspannung auf ca. 0 V geregelt.

2.4.3 Ionenbewegung und –selektion

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden durch eine Spannung von 8 keV beschleunigt. Mit Hilfe von ionenoptischen Bauelementen wird der Ionenstrahl fokussiert. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Ionen, E_{kin} , und der

Beschleunigungsspannung, U , wird durch Gleichung 2-9 beschrieben, wobei m die Ionenmasse, v die Geschwindigkeit der Ionen und z die Ionenladung darstellt.

Gleichung 2-9:
$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = zU$$

Im magnetischen Feld können die Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis selektiert werden, wenn die Magnetfeldstärke B so gewählt wird, dass der Ablenkradius r des gewünschten Ions genau den geometrischen Verhältnissen des Gerätes entspricht.

Gleichung 2-10:
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2U}$$

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Ionen nach dem Impuls getrennt werden und Gleichung 2-10 nur für Teilchen gleicher kinetischer Energie gilt. Auch wenn für den vorgestellten experimentellen Aufbau die Ionen anfänglich näherungsweise gleiche kinetische Energien besitzen, bedeutet dies eine Einschränkung. Wenn beispielsweise ein Ion nach der Beschleunigung aber vor Eintreten in den magnetischen Sektor zerfällt, so hat das Tochterion, welches die Geschwindigkeit des Mutterions beibehält, einen anderen Energiegehalt. Dieses Problem kann durch einen zweiten, elektrostatischen Sektor, der eine Trennung der Ionen nach ihrer kinetischen Energie erlaubt behoben werden. Die Abhängigkeit des Ablenkradius r von der elektrischen Feldstärke E und der Energie der Ionen E_{kin} wird durch Gleichung 2-11 beschrieben.

Gleichung 2-11:
$$E \cdot r = \frac{mv^2}{z} = \frac{2E_{kin}}{z}$$

Die Kopplung von magnetischem und elektrostatischem Sektor zu einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer ermöglicht eine hohe Massenauflösung ($m/\Delta m \geq 4000$). Ein weiterer Vorteil der Kombination von mehreren Sektoren besteht in der Vielzahl der möglichen Versuchsanordnungen. Die in dieser Arbeit angewendeten Experimente sollen in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

2.4.4 Unimolekulare Zerfallsreaktionen

Bei der Ionisierung in der Quelle werden Ionen mit sehr unterschiedlichem Energieinhalt gebildet. Entsprechend der inneren Energie ist auch die Lebensdauer der Teilchen unterschiedlich. Ionen mit hoher innerer Energie zerfallen noch in der Quelle, während nur schwach angeregte Ionen innerhalb der μs -Zeitskala stabil sind und den Detektor erreichen

ohne zu fragmentieren. Ionen, die energetisch zwischen diesen beiden Extrema liegen und nach dem Austreten aus der Quelle, aber vor dem Erreichen des Detektors zerfallen, werden als metastabil bezeichnet.^[27] Die Untersuchung der metastabilen Ionen, sogenannte MI-Experimente, wurden zumeist in der folgenden Weise durchgeführt: Das Mutterion wurde mit den ersten beiden Sektoren (B1 und E1) selektiert und die Produkte des unimolekularen Zerfalls wurden in dem sich anschließenden dritten feldfreien Raum mit Hilfe des dritten Sektors (B2) analysiert. Diese Technik erlaubt neben einer hohen Massenauflösung des Primärions auch den Ausschluss fast aller Arten von Artefakten.^[28] Der experimentelle Fehler der Signalintensitäten beträgt im Regelfall $\pm 5\%$.

2.4.5 Stoßaktivierte Zerfallsreaktionen

Zur Untersuchung stoßaktivierter Reaktionen wurden sogenannte CA-Experimente (CA: *collisional activation*)^[29] durchgeführt. Der beschleunigte und massenselektierte Ionenstrahl wird durch eine Stoßgaszelle geleitet, die neutrales Helium enthält. Der Druck des Stoßgases wird so gewählt, dass jedes Ion im Mittel einmal stößt. Die Intensität des Mutterionenstrahls wird dabei um 20 % reduziert, d. h. die Transmission beträgt 80 %.^[30] Beim Stoß wird ein Teil der kinetischen Energie der Ionen in innere Energie umgewandelt und führt zum direkten Zerfall (ps-Zeitskala) oder verzögerten Zerfall (ns – μ s-Zeitskala) der Ionen. Umlagerungsreaktionen sind daher in CA-Experimenten gegenüber den zumeist vielfältigen direkten Bindungsspaltungen benachteiligt und spielen nur eine untergeordnete Rolle. Es bleibt jedoch zu beachten, dass neben den stoßaktivierten Zerfällen zu einem bestimmten Anteil auch Zerfälle metastabiler Ionen ablaufen.

Die experimentelle Durchführung der CA-Experimente erfolgte in den meisten Fällen analog zu den oben beschriebenen MI-Experimenten. Die Kollision des Ionenstrahls mit dem Stoßgas erfolgte nach der doppelt fokussierten Selektion des Mutterions im dritten feldfreien Raum. Die Analyse der Fragmente wurde wieder mit dem zweiten magnetischen Sektor (B2) und dem sich anschließenden Detektor durchgeführt. Um einen besseren Vergleich der CA-Spektren mit den später beschriebenen MI/CA-Experimenten (s. Abschnitt 2.4.9) zu ermöglichen, wurde die Versuchsanordnung in einigen Fällen leicht variiert. Die Selektion des Mutterions wurde mit drei Sektoren (B1, E1, B2) durchgeführt, während die Stoßaktivierung im vierten feldfreien Raum erfolgte und die Aufzeichnung der Fragmente mit dem zweiten elektrostatischen Sektor (E2) vorgenommen wurde.

2.4.6 Charge Stripping-Experimente

Mit Hilfe von *Charge Stripping*-Experimenten (CS) ist es möglich, ein Kation in ein Dikation zu überführen und dessen Zerfälle zu untersuchen. Dazu wird ein analog zu den MI- und CA-Experimenten selektiertes Kation durch eine Stoßzelle geleitet, in der sich molekularer Sauerstoff befindet. Der Stoßgasdruck wird so geregelt, dass die Ionen im Schnitt einmal stoßen (80 % Transmission). Die Verwendung von Sauerstoff begünstigt einen Elektronentransfer vom Kation auf das Stoßgas und somit die Bildung von Dikationen. Die Fragmente der entstandenen Dikationen werden analog zu MI und CA-Experimenten (s. Abschnitt 2.4.4 und 2.4.5) analysiert. Die Effektivität des Elektronentransfers ist dabei jedoch von der Natur des Kations abhängig. Ein gewisser Anteil der Kationen wird bei der Kollision mit Sauerstoff nur stoßaktiviert, ohne Dikationen zu bilden. Somit enthält das in einem CS-Experiment aufgenommene Spektrum immer einen CA-Anteil, der die Fragmente des Dikations überlagert und meist sogar größer ist als der CS-Anteil. Die CS-Prozesse sind anhand charakteristischer schmaler Dikationen-Peaks zu identifizieren oder können durch Vergleich mit CA-Spektren herausgefiltert werden.

2.4.7 Charge Reversal-Experimente

In einem *Charge Reversal*-Experiment (CR)^[31] wird die Ladung des Ionenstrahls umgekehrt, wobei prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen: Der Ladungswechsel von einem Anion zum Kation (${}^{-}\text{CR}^{+}$) oder umgekehrt von einem Kation zum Anion (${}^{+}\text{CR}^{-}$). Am weitesten verbreitet ist dabei die erste Methode, ${}^{-}\text{CR}^{+}$, die eine sinnvolle Möglichkeit zur Strukturbestimmung von Anionen sowie zur Untersuchung ungewöhnlicher Kationen bietet, die sich sonst schwer oder gar nicht erzeugen lassen. Hier wurden jedoch vorwiegend ${}^{+}\text{CR}^{-}$ -Experimente durchgeführt, auch wenn diese vergleichsweise anspruchsvoll sind, da in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, dass ${}^{+}\text{CR}^{-}$ -Experimente eine wertvolle Methode zur Charakterisierung von isomeren Kohlenwasserstoffen darstellen (vergl. Kapitel 5). Der Übergang vom Kation zum Anion erfordert die Aufnahme zweier Elektronen, die durch Stöße mit Xenon übertragen werden, wobei der Elektronentransfer entweder in einem oder in zwei Schritten erfolgen kann. Der Elektronentransfer auf schnell bewegte Neutralteilchen in einer Hochenergiekollision ist fast immer endotherm. Folglich ist der Elektronenübergang eher unwahrscheinlich und nur Fragmente mit einer stark positiven Elektronenaffinität können beobachtet werden. Aber gerade diese Beschränkung macht die Methode wertvoll für die Strukturunterscheidung: Während Kationen leicht vor der Fragmentierung umlagern und

reichhaltige nicht charakteristische Fragmente zeigen, ist die Isomerisierung für Anionen wesentlich unwahrscheinlicher. Der größte Nachteil der $^+CR^-$ -Methode liegt in den geringen *Charge Reversal*-Ausbeuten, wodurch maximale Empfindlichkeiten erforderlich sind. So wurden bei der Auswertung der Spektren nur Intensitätsänderungen mit einem Faktor ≥ 2 berücksichtigt.

Zur experimentellen Durchführung der $^-CR^+$ -Experimente wurde der Anionenstrahl mit B1 und E1 selektiert und im dritten feldfreien Raum bei einer Transmission von 80 % in einer O_2 -gefüllten Zelle zur Kollision gebracht. Die Analyse der Fragmente erfolgte mit Hilfe von B2. Zur Aufnahme von $^+CR^-$ -Spektren wurde der Kationenstrahl mit nur einem Sektor (B1) selektiert, im zweiten feldfreien Raum mit Xenon gestoßen (60 % T) und die daraus resultierenden Fragmente mit E2 aufgenommen. Diese Methode wurde auf Grund der geringen Ausbeuten des $^+CR^-$ -Prozesses zur Maximierung der Ionenintensitäten gewählt. In den ausgewählten Beispielen erwies sich die einfache Selektion nicht als Nachteil, da weder isobare Überlagerungen noch Artefakte beobachtet wurden.^[28]

2.4.8 Neutralisations-Reionisations-Experimente

Die Neutralisations-Reionisations-Methode (NR) erlaubt die massenspektrometrische Untersuchung von Neutralteilchen. Dabei wird ein massenselektierter Ionenstrahl einem Stoß unterworfen, der einen Teil der Ionen neutralisiert. Die restlichen geladenen Teilchen werden durch eine Deflektorelektrode entfernt, und der Strahl der Neutralteilchen wird in einer zweiten Kollision reionisiert. Berücksichtigt man, dass bei NR-Experimenten für jede geladene Spezies sowohl Kationen als auch Anionen in Frage kommen, sind prinzipiell vier verschiedene NR-Prozeduren denkbar. Hier soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden $^+NR^+$, $^-NR^-$ und $^-NR^+$ eingegangen werden. Zur Erzeugung von $^+NR^+$ -Spektren wurde der Kationenstrahl mit B1 und E1 selektiert, und die Stoßexperimente wurden im dritten feldfreien Raum ausgeführt. Zur Neutralisation der Kationen wurde in der ersten Stoßgaszelle Xenon verwendet. Die Neutralteilchen wurden durch Kollision mit Sauerstoff zum Kation reionisiert, und die Aufnahme des Spektrums erfolgte durch Scannen mit B2. $^-NR^+$ -Experimente wurden in analoger Weise durchgeführt, jedoch wurde für die Neutralisation der Anionen in der ersten Stoßgaszelle Sauerstoff als Stoßgas verwendet. Zur Durchführung von $^-NR^-$ -Experimenten wurde der Versuchsablauf leicht variiert, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zur erlangen, da die Ionenausbeuten bei dieser Methode

besonders gering sind (vergl. Abschnitt 2.4.7). Die Selektion der Anionen erfolgte mit nur einem Sektor, B1, und die Stoßexperimente wurden im zweiten feldfreien Raum durchgeführt. Dazu wurde in der ersten Kollisionszelle Sauerstoff und in der zweiten Xenon verwendet. Die Analyse der Fragmente erfolgte mit Hilfe von E1.

2.4.9 MSⁿ-Experimente

Die Kombination der vier Sektoren des VG ZAB-HF-2F/AMD 604 ermöglicht eine Vielzahl verschiedener Experimente zur Untersuchung von sequentiellen Fragmentierungsprozessen oder zur strukturellen Charakterisierung von Tochterionen. In der vorliegenden Arbeit wurde zumeist mit einer Methode gearbeitet, die das Auftreten von Artefakten^[28] weitestgehend verhindert. Die durchgeführten MI/CA-Experimente wurden wie folgt konzipiert: Das Mutterion wird mit dem ersten magnetischen Sektor (B1) selektiert. Aus dem Zerfall der metastabilen Ionen im zweiten feldfreien Raum wird mit den sich anschließenden beiden Sektoren, E1 und B2, ein Tochterion ausgewählt. Im vierten feldfreien Raum wird der selektierte Ionenstrahl analog zu den CA-Experimenten (s. Abschnitt 2.4.5) mit Helium zur Kollision gebracht. Die daraus resultierenden Fragmente werden mit Hilfe von E2 analysiert. Außerdem wurden zur Untersuchung von Fragmenten aus *Charge Reversal*-Prozessen sogenannte $^{-}\text{CR}^{+}/\text{CA}$ -Experimente durchgeführt. Dazu wird der Anionenstrahl mit B1/E1 selektiert und im dritten feldfreien Raum mit O₂ gestoßen. Aus den resultierenden Kationen wird das Ion der gewünschten Masse mit Hilfe von B2 selektiert und im vierten feldfreien Raum mit Helium zur Kollision gebracht (80 % T). Die Fragmente werden durch Scannen von E2 identifiziert.

2.5 Das FT-ICR-Massenspektrometer

Einige der hier beschriebenen Experimente wurden an einem CMS-47X Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR) durchgeführt, welches für die Untersuchung von Ion-Molekül-Reaktionen besonders geeignet ist.^[32]

Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 2-7 dargestellt.^[33] Es besteht aus einer externen Ionenquelle, einer Ionentransferoptik und einer zylindrischen Zelle. Zum Einbringen von Reaktanden stehen verschiedenen Leck- und Pulsventile zur Verfügung. Das Kernstück des Gerätes bildet die ICR-Zelle, die sich in einem homogenen Magnetfeld befindet.

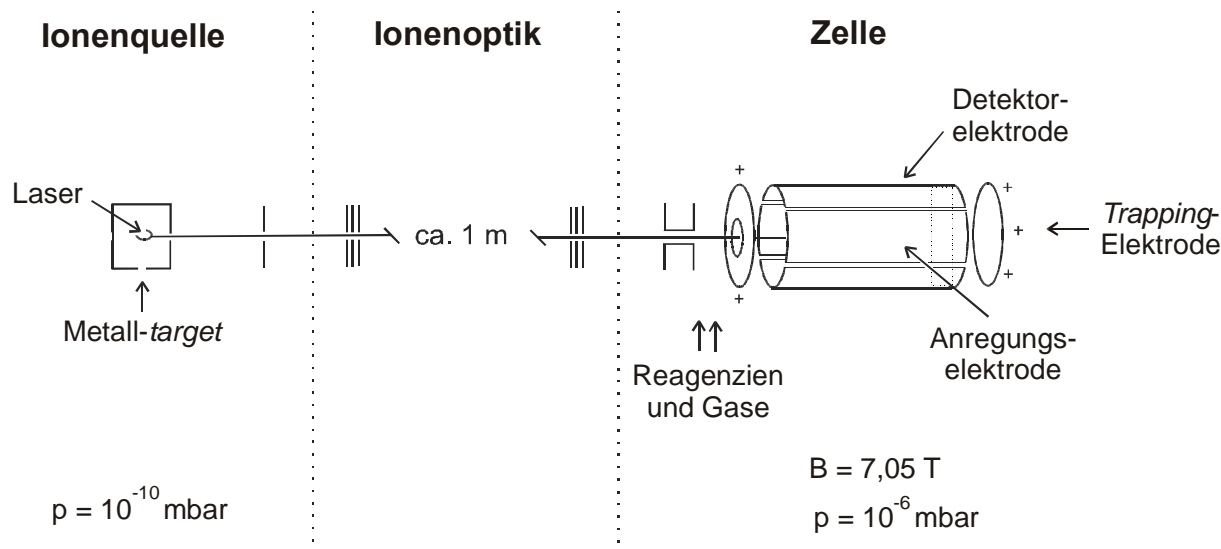


Abbildung 2-7: Aufbau des CMS 47X FT-ICR.

Die extern erzeugten Ionen werden mittels der Ionenoptik in die Zelle eingebracht. Unter Einfluss des Magnetfelds in der Zelle werden sie auf eine Kreisbahn senkrecht zum Feld gezwungen. Die Frequenz dieser Kreisbewegung, die Cyclotronfrequenz ω_c , ist abhängig von der Magnetfeldstärke B , der Masse m und Ladung z der Ionen (Gleichung 2-12).

Gleichung 2-12:

$$\omega_c = \frac{zB}{m}$$

Die an den *Trapping*-Elektroden angelegten Potentiale verhindern ein Entweichen der Kationen in Richtung des Magnetfeldes. Zur Detektion der so „gefangenen“ Ionen werden über die Anregungselektroden Radiofrequenzpulse eines breiten Wellenlängenbereichs eingestrahlt. Die Ionen werden abhängig von ihrer Masse durch bestimmte Resonanzfrequenzen angeregt, d. h. auf eine größere Kreisbahn gezwungen und in eine kohärente Phase gebracht. Diese Cyclotronbewegung der Ionen bleibt nach der Anregung erhalten und die kohärente Bewegung induziert ein Signal der entsprechenden Frequenz in den Detektorplatten. Am Ende dieser Sequenz aus Ioneneinlass, Anregung und Detektion wird ein *Quench*-Puls durchgeführt, der alle Ionen aus der Zelle entfernt. Diese Scans werden 10 – 1000mal wiederholt und die gemessenen Signale aufsummiert. Die Auswertung mittels Fouriertransformation^[34] ermöglicht die Aufnahme von diskreten Intensitäten in Abhängigkeit der Masse. Zur Durchführung von Ion-Molekül-Reaktionen können Reaktanden über die Leck- und/oder Pulsventile eingebracht und die Zeiten der einzelnen Schritte variiert werden.

Eine der Besonderheiten des FT-ICR ist die Möglichkeit, Ionen selektiv anzuregen oder zu entfernen. Ionen einer bestimmten Masse oder eines bestimmten Massenbereichs können so durch Anregungspulse, die sie theoretisch auf Kreisbahnen außerhalb der Zelle befördern würden, an den Zellwänden neutralisiert und aus dem Reaktionsraum entfernt werden.

3 Metallvermittelte [4+2]-Cycloadditionen*

3.1 Einleitung

Eine der wertvollsten Methoden zur gezielten präparativen Darstellung von ungesättigten Sechsringen und damit auch von Vorstufen der Synthese von Aromaten sind [4+2]-Cycloadditionen. Obwohl Diels und Alder^[35] schon 1928 die ersten Arbeiten zur [4+2]-Cycloaddition veröffentlicht haben, ist diese Lehrbuchreaktion der Organischen Chemie immer noch von großem Interesse für die aktuelle Forschung.^[36] Insbesondere der Einfluss von Übergangsmetallen auf Diels-Alder-Reaktionen wurde ausführlich untersucht,^[37] und häufig wurde die Übergangsmetallkatalyse den Lewisäureeigenschaften des Metallzentrums zugeschrieben.^[38] Das Metall koordiniert an polaren Gruppen der Reaktanden und beeinflusst so die relativen Energien der Grenzorbitale, was zu erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten führen kann. Zusätzlich vermag das Metall als eine Art Templat zu dienen, welches das Dien und das Dienophil über π -Bindungen komplexiert und so eine bevorzugte Orientierung der Reaktanden herbeiführt. Die formale [4+2]-Cycloaddition kann von Übergangsmetallen außerdem durch Beteiligung von metallacyclischen Zwischenprodukten stufenweise vermittelt werden.^[37a]

Während es schwierig ist, zwischen diesen (und anderen) mechanistischen Alternativen in der kondensierten Phase zu unterscheiden, kann von Untersuchungen metallvermittelter Cyclisierungsreaktionen in der Gasphase genauere Einsicht in die Reaktionsmechanismen erwartet werden, da störende Effekte, wie z. B. Einflüsse von Lösungsmittel und Gegenionen, unter den Hochvakuumbedingungen ausgeschlossen werden können. Tatsächlich hat sich die Massenspektrometrie in den letzten zwei Jahrzehnten als wertvolle Methode für mechanistische Studien von metallvermittelten Reaktionen bewährt.^[3]

* Teile dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht in:

a) K. Schroeter, C. A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1997**, 16, 986.
b) K. Schroeter, C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 1205.

3.1.1 M^+ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Butadien und Acetylen

Erste Untersuchungen zur M^+ -vermittelten [4+2]-Cycloaddition von 1,3-Butadien und Acetylen in der Gasphase wurden von Bakhtiar et al. für $M^+ = Fe^+$ beschrieben.^[39] Zum besseren Verständnis von Energetik und Mechanismus solcher Cyclisierungsreaktionen^[40] und der sich anschließenden Dehydrierung wurden fundierte Studien durchgeführt, die verschiedene Übergangsmetalle miteinbeziehen und deren Ergebnisse hier kurz dargestellt werden.

Die chemische Ionisation einer Mischung aus Butadien, Acetylen und $Fe(CO)_5$ führt zur Bildung des Bisligandkomplexes $1/Fe^+$ (Abbildung 3-1). Der massenselektierte Komplex $1/Fe^+$ reagiert, wie auch schon von Bakhtiar et al.^[39] beschrieben, unter Verlust von molekularem Wasserstoff zu $3/Fe^+$. Zahlreiche Experimente, die den Zerfall von geeigneten Fe^+ -Ligandkomplexen am Sektorfeldgerät sowie die Reaktion von Fe^+ mit geeigneten Substraten am FT-ICR-MS untersuchten, belegen folgendes Szenario: Eine formale [4+2]-Cycloaddition führt zur Bildung von 1,4-Cyclohexadien/ Fe^+ , $2/Fe^+$, welches dann H_2 eliminiert und den Komplex Benzol/ Fe^+ , $3/Fe^+$ bildet (Abbildung 3-1). Der Verlust von molekularem Wasserstoff kann dabei durch einen zweistufigen Prozess erklärt werden, in dem zuerst ein Wasserstoffatom von einer der Methylengruppen abstrahiert und auf das Metall übertragen wird. Der gebildete Metallhydridkomplex aktiviert sodann eine zweite C-H-Methylenbindung, was höchstwahrscheinlich gleich zur Bildung eines H_2 -Komplexes, $3/Fe^+/H_2$ und anschließend zum Verlust von H_2 führt, ohne eine Eisendihydridstruktur als Zwischenstufe zu durchlaufen.^[41]

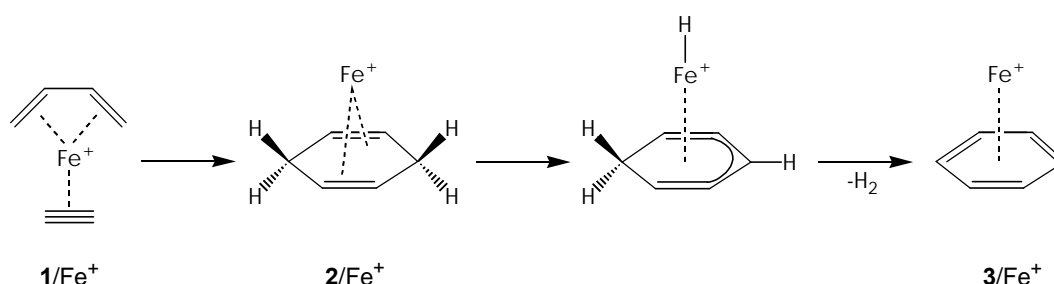


Abbildung 3-1: Mechanismus der Reaktion des Butadien/Acetylen/ Fe^+ -Komplexes zu Benzol/ Fe^+ .

Zum mechanistischen Verständnis der untersuchten Reaktion sind insbesondere thermochemische Aspekte von Interesse. So konnte aus Markierungsexperimenten und der inneren Energie der gebildeten Produkte gefolgert werden, dass der erste Reaktionsschritt, die

Cyclisierung $1/\text{Fe}^+ \rightarrow 2/\text{Fe}^+$, irreversibel und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Aktivierungsbarriere des zweiten Reaktionsschritts, der Dehydrierung $2/\text{Fe}^+ \rightarrow 3/\text{Fe}^+$, liegt jedoch energetisch nur wenig niedriger als die des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Studien am FT-ICR-MS zeigen, dass die Gesamtreaktion exotherm verläuft und die Übergangsstrukturen energetisch unterhalb des Eintrittskanals der Reaktanden $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ liegen. Im Hinblick auf die Analogie zur Diels-Alder-Reaktion ist die Frage, ob es sich um eine konzertierte [4+2]-Reaktion oder um einen schrittweisen Mechanismus handelt, besonders interessant.^[42] Die oben erläuterte energetische Lage der Barrieren der beiden einzelnen Reaktionsschritte deutet für die Rückreaktion $2/\text{Fe}^+ \rightarrow 1/\text{Fe}^+$ auf die Existenz eines entropischen Flaschenhalses^[6d] hin. Der Reaktionsverlauf sollte also über eine geordnete Übergangsstruktur erfolgen, wie es für einen konzertierten Mechanismus erwartet wird. Einen weiteren Hinweis auf einen konzertierten Mechanismus liefern Experimente mit markierten Substanzen, die keinerlei H/D-Austausch zeigen.^[43] Prinzipiell kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion über einen stufenweisen Mechanismus mit kurzlebigen Zwischenstufen verläuft.

Ein weiterer mechanistischer Aspekt, der besondere Beachtung verdient, ist die Rolle des Metalls bei der Vermittlung der [4+2]-Cycloaddition. Einerseits gibt es Hinweise auf eine Aktivität von Lewissäuren, die den HOMO/LUMO-Abstand der beteiligten Orbitale verkleinern und so die Cyclisierung erleichtern.^[38] Andererseits ist es vorstellbar, dass spezifische elektronische Eigenschaften der Übergangsmetalle die Reaktivität bestimmen. Zur Studie dieser Fragestellung wurden verschiedene Übergangsmetalle untersucht. Im Detail wurden Cr^+ , Mn^+ , Fe^+ , Co^+ und Cu^+ betrachtet, die in drei Klassen eingeteilt werden können.^[3a-e,44] (i) Fe^+ und Co^+ gehören zu einer Gruppe von Metallionen, die in Bezug auf C-C und C-H-Bindungsaktivierung verschiedenster Kohlenwasserstoffe hoch reaktiv sind, was auf die einfache Bildung von insertierten Intermediaten durch oxidative Addition zurückzuführen ist.^[41,45] (ii) Cr^+ und Mn^+ sind gegenüber Kohlenwasserstoffen viel weniger reaktiv, was auf die sphärische $4s^0 3d^5$ bzw. $4s^1 3d^5$ Grundzustandskonfiguration zurückgeführt werden kann.^[46] (iii) Bei Cu^+ ist im Grundzustand ($4s^0 3d^{10}$) die d-Schale komplett besetzt und unter thermischen Bedingungen wurden noch keine C-C- oder C-H-Bindungsaktivierungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen durch dieses Metall beobachtet;^[47] bei höheren Energien überwiegen Hydrid- und Alkylaniontransfer vom Alkan zum Cu^+ bei gleichzeitiger Bildung von neutralem CuR ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$) und den entsprechenden Carbokationen.^[48]

Die Reaktion von $1/\text{Co}^+$ verläuft analog zu dem für Fe^+ vorgeschlagenen Mechanismus in Abbildung 3-1. Im Vergleich zu der Fe^+ -vermittelten Reaktion ist die Effektivität jedoch geringer, was darauf hindeutet, dass entweder der geschwindigkeitsbestimmende Schritt energetisch näher am Eintrittskanal der Reaktanden $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Co}^+ + \text{C}_2\text{H}_2$ liegt oder stärkere entropische Zwänge vorherrschen. Analog zu Fe^+ zeigen auch hier die Untersuchungen, dass der Cyclisierungsschritt ($1/\text{Co}^+ \rightarrow 2/\text{Co}^+$) höchstwahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend ist.

Für den Fall der Reaktion von $1/\text{Mn}^+$ steht die Bildung von $3/\text{Mn}^+$ in Konkurrenz zu Acetylenverlust und der Bildung von Mn^+ . Für die Bildung des Mn^+ gibt es zwei plausible Erklärungen: Entweder entsteht das Mn^+ durch Verlust von C_6H_8 aus $2/\text{Mn}^+$ oder durch kombinierten H_2 - und Benzolverlust aus $3/\text{Mn}^+$. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist wiederum die Cyclisierung ($1/\text{Mn}^+ \rightarrow 2/\text{Mn}^+$). Die Effektivität der Reaktion ist jedoch geringer als die mit Co^+ und Fe^+ , was einen Hinweis darauf liefert, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt näher am Eintrittskanal liegt als bei den Reaktionen von Fe^+ und Co^+ . Weiterhin sei bemerkt, dass Deuteriummarkierungsexperimente zeigen, dass die terminalen Wasserstoffatome der Butadieneinheit H/D-Austausch eingehen, was auf [1,5]-sigmatrope Wasserstoffwanderung zurückgeführt werden kann, wie dies schon in ähnlicher Weise für Cyclopentadien/ MH^+ und Cyclohexadien/ M^+ vorgeschlagen wurde.^[39,44]

Im Fall von Cr^+ ist die Effektivität der Reaktion von Cr^+ /Butadien + Acetylen sehr gering. Bei der Reaktion von $1/\text{Cr}^+$ kann die Abspaltung von Wasserstoff wiederum auf die Bildung von Benzol zurückgeführt werden. Genau wie bei Mn^+ treten zusätzlich der Verlust des Acetylenliganden und die Bildung des Metallkations auf; ferner wird der Verlust eines Methylradikals beobachtet. Die Energetik der Reaktion verhält sich analog derjenigen der Mn^+ -vermittelten [4+2]-Cycloaddition.^[39,44,46]

Deuteriummarkierungsexperimente zeigen, dass die Dehydrierung von $1/\text{Cr}^+$ nicht annähernd so selektiv verläuft wie für $1/\text{Fe}^+$ und $1/\text{Co}^+$. H/D-Equilibrierung kann jedoch ausgeschlossen werden; vielmehr reagiert wahrscheinlich ein Teil des Butadien/Acetylen/ Cr^+ selektiv über einen mehrstufigen Prozess, der einen spezifischen H/D-Austausch erlaubt. Zum Beispiel kann der Komplex $5\text{a}/\text{Cr}^+$ über verschiedene Wege aus dem deuteriummarkierten Komplex $1\text{a}/\text{Cr}^+$ durch C-C- und C-H- bzw. C-D-Bindungsaktivierung gebildet werden (Abbildung 3-2). $5\text{a}/\text{Cr}^+$ stellt eine plausible Zwischenstufe zur Erklärung von selektivem HD-Verlust dar, der zu dem Fulvenkomplex $6\text{a}/\text{Cr}^+$ führt. Gleichzeitig kann die Struktur $5\text{a}/\text{Cr}^+$ den zunächst überraschenden Verlust eines Methylradikals erklären, welcher nach C-C-Aktivierung zum

Cyclopentadienylchromkation **7a**/ Cr^+ reagiert. Im Markierungsexperiment mit **1a**/ Cr^+ wird selektiv ein d_3 -Methylradikal abgespalten. Das bedeutet, dass alle Wasserstoffatome der Methylgruppe aus den terminalen Positionen des Butadiens stammen. Auch dieser Prozess kann durch Zwischenstufe **5a**/ Cr^+ erklärt werden.

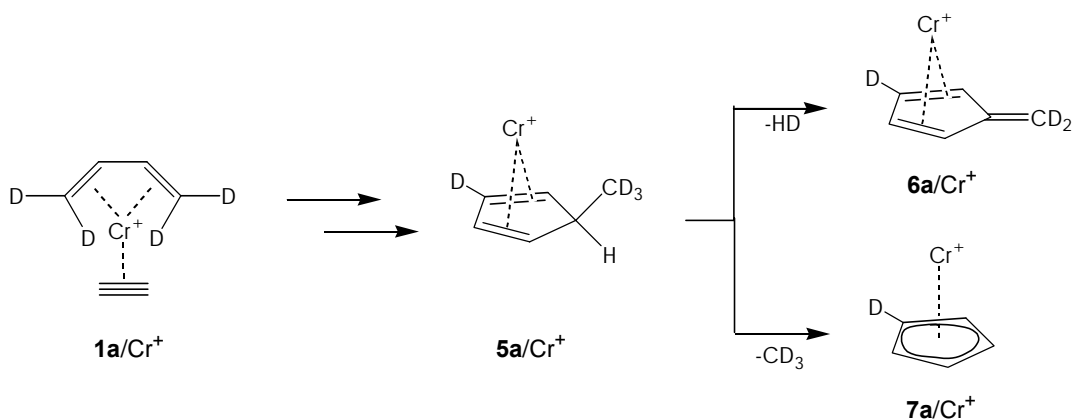


Abbildung 3-2: Mechanismus des CD_3 - und HD -Verlustes aus 1,1,4,4- d_4 -Butadien/Acetylen/ Cr^+ .

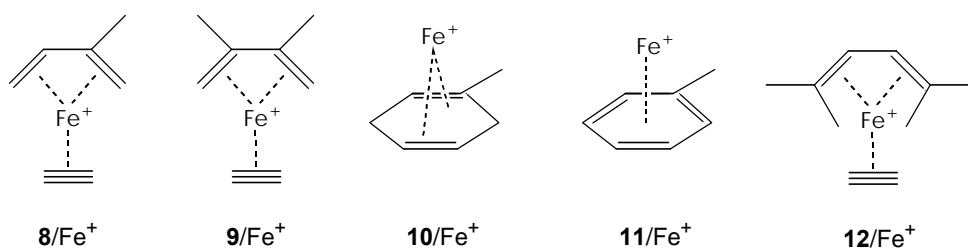
Die Verwendung von Cu^+ zur Untersuchung der metallvermittelten [4+2]-Cycloaddition in der Gasphase erscheint besonders in Bezug auf die Studie der Lewisäureaktivität sinnvoll. Die 3d-Schale des Cu^+ -Grundzustands (^1S) ist geschlossen und daher entfallen komplizierende Effekte der d-Elektronen. So kann Cu^+ als Repräsentant für eine Lewisäure betrachtet werden. Die Ion-Molekül-Reaktion von Butadien/ Cu^+ und Acetylen führt zur Bildung von **1**/ Cu^+ , welches jedoch nicht cyclisiert und molekularen Wasserstoff abspaltet, sondern bei längeren Reaktionszeiten nur Ligandenaustausch unterliegt. Die Reaktion von Cu^+ mit 1,4-Cyclohexadien zeigt jedoch, dass die Dehydrierung abläuft. Der zweite Schritt der Reaktion (**2**/ Cu^+ \rightarrow **3**/ Cu^+ + H_2) sollte also nicht prinzipiell gehindert sein. Daher kann gefolgert werden, dass durch Cu^+ -Kationen der Kupplungsschritt **1**/ Cu^+ \rightarrow **2**/ Cu^+ der erwarteten [4+2]-Cycloaddition nicht vermittelt werden kann.

Insbesondere im Hinblick auf die hohen Bindungsdissoziationsenergien von Cu^+ -Kohlenwasserstoff-Bindungen zeigt dieses Ergebnis, dass die Lewisäureaktivität eines Metallkations nicht ausreicht, um die [4+2]-Cycloaddition in der Gasphase zu vermitteln. Offensichtlich vermitteln nur Übergangsmetallionen, die unbesetzte d-Schalen besitzen, die Reaktion **1**/ M^+ \rightarrow **3**/ M^+ + H_2 . Da eine Bindungsinsertion über oxidative Aktivierung mit Cr^+ und Mn^+ ungünstig ist, muss das Metall eine zusätzliche Funktion in der formalen [4+2]-Cycloaddition haben.^[44,46] Daher wird vorgeschlagen, dass die Cyclisierung konzertiert wie

eine klassische Diels-Alder-Reaktion verläuft und die beteiligten Barrieren unter Beteiligung von kovalenten Wechselwirkungen mit dem Übergangsmetallkation herabgesetzt werden,^[49] d.h. die Butadien/ M^+ -Einheit nimmt teilweise Metallacyclopentencharakter an. Dieses als *covalent assistance* bezeichnete Phänomen könnte die Elektronendichte des Diens effektiv reduzieren und so die Cycloaddition mit dem vorkomplexierten Acetylen erleichtern. Diese Erklärung liefert auch eine sinnvolle Begründung für die verschiedenen Reaktionseffizienzen, d.h. $Cu^+ \ll Cr^+ < Mn^+ < Co^+ < Fe^+$, welche ungefähr parallel zu dem Trend verlaufen, wie C-H- und C-C-Bindungen durch die einzelnen Metalle aktiviert werden.^[3,44,46,47b]

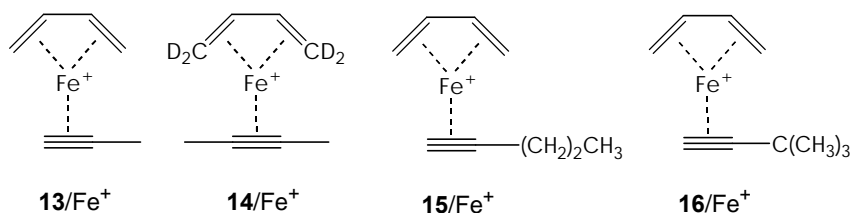
3.1.2 Effekte von Substituenten auf die Fe^+ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, ist Fe^+ in der Lage, die [4+2]-Cycloaddition von Butadien und Acetylen zu vermitteln. Werden anstelle der Substrate Butadien und Acetylen funktionalisierte Derivate der Cycloaddition unterworfen, haben die Substituenten Einfluss auf die Produktverteilung, die Regio- und Stereochemie. Auch wenn die Gasphase ansonsten in vielerlei Hinsicht eine ideale Umgebung zum Studium von Reaktionen darstellt, ist die Differenzierung von Stereoisomeren keineswegs trivial, sondern immer noch eine Herausforderung.^[50] Stellvertretend für viele Substituenten sei hier der Einfluss von Alkylgruppen auf die metallvermittelte Cycloaddition dargestellt.

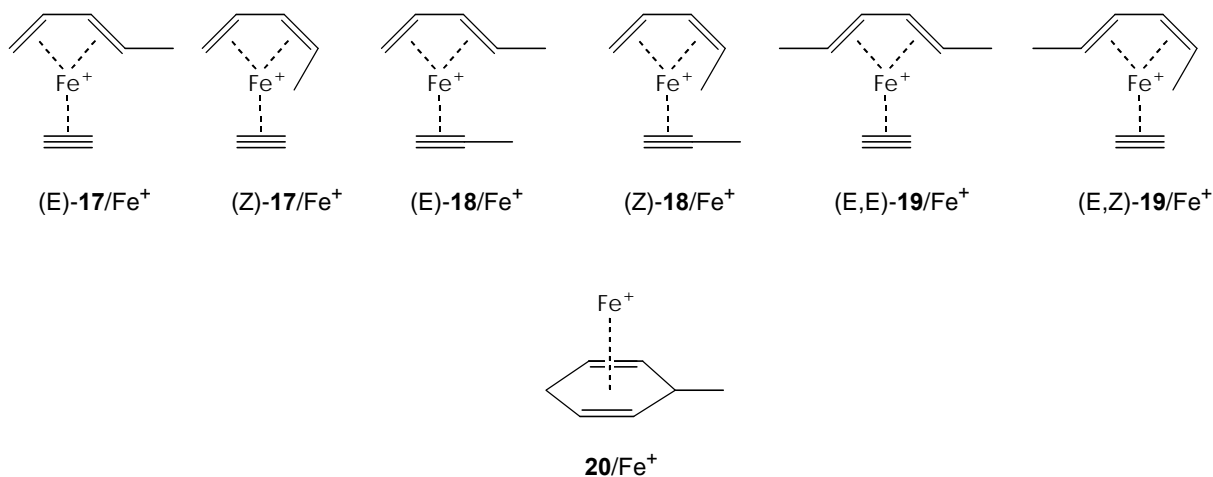


Die Komplexe **8/ Fe^+** und **9/ Fe^+** repräsentieren Verbindungen, die an Positionen methylsubstituiert sind, die nicht direkt bei der Cyclisierung beteiligt sind. Die Reaktion verläuft für **8/ Fe^+** und **9/ Fe^+** analog zu dem für **1/ Fe^+** beschriebenen Mechanismus (Abbildung 3-1). So durchläuft die Reaktion von **8/ Fe^+** die Zwischenstufe **10/ Fe^+** und unter anschließender Dehydrierung wird Toluol/ Fe^+ , **11/ Fe^+** , gebildet. In gleicher Weise führt die Reaktion von **9/ Fe^+** zu *o*-Xylol/ Fe^+ . Der Komplex **12/ Fe^+** , der an den terminalen Dien-Positionen vollständig methyliert ist, verhält sich dagegen in Bezug auf die gebildeten Produkte komplett anders. Für den Mechanismus der [4+2]-Cyclisierung wird die Abspaltung

von C_2H_6 erwartet, die jedoch nur ein unbedeutendes Nebenprodukt darstellt. Sehr wahrscheinlich vermindert die Peralkylierung der terminalen Positionen des Diens die Bereitschaft zur [4+2]-Cycloaddition. Es liegt die Vermutung nahe, dass sterische Überladung die Bildung einer cisoiden Konformation, welche die Voraussetzung für jede Diels-Alder-artige Reaktion ist, verhindert.



Die Ergebnisse der Untersuchung der Komplexe **13/Fe⁺** - **16/Fe⁺** zeigen den Einfluss von Substitutionen an der Alkineinheit auf die [4+2]-Cyclisierung. Die Reaktion des Komplexes **13/Fe⁺** führt zur Bildung des erwarteten Produktes **11/Fe⁺**, was auf eine Cyclisierung schließen lässt. Jedoch zeigen Markierungsexperimente, dass vor der Cyclisierung ein teilweiser Austausch der propargylischen Wasserstoffatome mit denen an den terminalen Positionen des Diens erfolgt. Zum Studium der Reaktion von dimethyliertem Acetylen wurde der markierte Komplex **14/Fe⁺** untersucht, da es nicht möglich ist, den gewünschten Butadien/2-Butin/ Fe^+ -Komplex von den isobaren Verbindungen Butadien/Butadien/ Fe^+ und 2-Butin/2-Butin/ Fe^+ zu separieren. Die Abspaltung von molekularem Wasserstoff aus **14/Fe⁺** deutet auf eine Cyclisierung hin. Allerdings ist der H/D-Austausch der propargylischen Protonen hier sogar noch stärker als bei **13/Fe⁺**. Außerdem tritt eine Nebenreaktion auf, die zum Verlust von Methan führt. Für Alkene, die größere Alkylreste tragen, wie **15/Fe⁺**, ist der unimolekulare Zerfall sehr unselektiv; neben dem H_2 -Verlust werden zehn weitere Abspaltungen beobachtet. Die meisten der Produkte gehen wahrscheinlich nicht auf Cyclisierung und Eliminierung zurück, sondern rühren eher von direkter C-H-Bindungsaktivierung des Pentin-Liganden her.^[3b] In ähnlicher Weise ist für **16/Fe⁺** die [4+2]-Route komplett unterdrückt. Statt dessen werden Produkte beobachtet, die von der Reaktion des Alkinliganden mit Fe^+ allein bekannt sind.^[3b,51] Offensichtlich fungiert der Butadienligand im Komplex **16/Fe⁺** als reiner Beobachter, während die chemische Reaktion nur den Alkinligand involviert. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substitution der Alkine mit höheren Alkylgruppen auf Kosten der [4+2]-Cycloaddition andere Reaktionskanäle öffnet.



Zur Untersuchung stereochemischer Effekte wurden die Komplexe $17/\text{Fe}^+$ - $19/\text{Fe}^+$ betrachtet. Die stereochemisch induzierten Unterschiede der Komplexe $(E)\text{-17/Fe}^+$ und $(Z)\text{-17/Fe}^+$ wirken sich allein auf das Verhältnis von Wasserstoff- zu Methanabspaltung aus, nicht aber auf die Art der Produkte. Daher soll hier zuerst auf die Identität der gebildeten Produkte am Beispiel von $(E)\text{-17/Fe}^+$ eingegangen werden. Unter der Annahme, dass die Reaktion des Komplexes $(E)\text{-17/Fe}^+$ dem in Abbildung 3-1 dargestellten Cyclisierungsmechanismus folgt, werden zwei mögliche Produkte erwartet. Das durch Cyclisierung entstandene Zwischenprodukt $20/\text{Fe}^+$ kann sowohl H_2 als auch CH_4 verlieren, um entweder Toluol/ Fe^+ , $11/\text{Fe}^+$ oder entsprechend Benzol/ Fe^+ , $3/\text{Fe}^+$ zu bilden. Tatsächlich führt die Reaktion von $(E)\text{-17/Fe}^+$ zur Abspaltung von Wasserstoff und Methan. Im Falle der Methanabspaltung wird auch wie erwartet $3/\text{Fe}^+$ als Produkt gebildet. Dem Verlust von H_2 jedoch liegen verschiedene Reaktionen zu Grunde, d.h. konkurrierende Reaktionswege tragen zur unimolekularen Dehydrierung von $(E)\text{-17/Fe}^+$ bei und bilden außer $11/\text{Fe}^+$ noch andere $[\text{Fe},\text{C}_7,\text{H}_8]^+$ -Isomere. Der massenspektrometrische Vergleich der stoßinduzierten Fragmentierungen von verschiedenen $[\text{Fe},\text{C}_7,\text{H}_8]^+$ -Ligandsystemen mit dem aus $(E)\text{-17/Fe}^+$ gebildeten $[\text{Fe},\text{C}_7,\text{H}_8]^+$ -Isomer liefert Anhaltspunkte zu folgendem Schluss: Bei der Reaktion $[(E)\text{-17/Fe}^+ - \text{H}_2]$ entsteht ein Produktgemisch, das sich aus den Komplexen $11/\text{Fe}^+$, $21/\text{Fe}^+$ und mindestens einem substituierten Cyclopentadienyl/ Fe^+ -artigen Isomer wie z. B. den in Abbildung 3-4 und 3-5 dargestellten Komplexen $23/\text{Fe}^+$, $25/\text{Fe}^+$ und $26/\text{Fe}^+$ zusammensetzt. Die möglichen Reaktionen, die zu diesen Isomeren führen können, sind in Abbildung 3-3 bis 3-5 dargestellt. Dabei führt der in Abbildung 3-3 gezeigte Reaktionsweg im ersten Schritt über eine (E/Z) -Isomerisierung, die durch reversible C-H-Aktivierung ermöglicht wird und auch schon in anderem Zusammenhang postuliert wurde.^[43a,52] Sobald $(Z)\text{-17/Fe}^+$ gebildet ist, aktiviert Fe^+

eine C-H-Bindung, um das konjugierte Cyclopentadienyl-System zu erzeugen.^[43,53] Dieses wiederum kann eine formale [5+2]-Cycloaddition mit dem Acetylenliganden eingehen und in Folge einer Dehydrierung wird **21**/Fe⁺ gebildet.

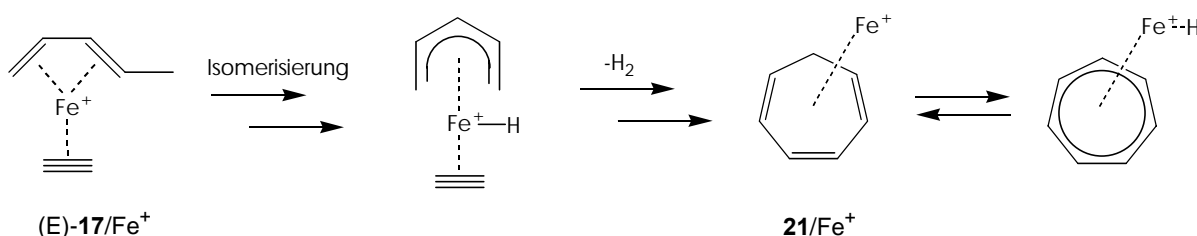


Abbildung 3-3: Reaktion von Pentadien/Acetylen/Fe⁺ zu Cycloheptatrien/Fe⁺.

Zur Bildung von Fünfringisomeren werden zwei verschiedene Routen vorgeschlagen. Die in Abbildung 3-4 dargestellte Bildung von **23**/Fe⁺ verläuft im ersten Schritt über die C-H-Bindungsaktivierung des Diens, gefolgt von einer formalen [3+2]-Cycloaddition mit dem Acetylenliganden. Die Dehydrierung führt dann zu **22**/Fe⁺, welches zum 6-Methylfulvenkomplex,^[54] **23**/Fe⁺, isomerisieren sollte.^[55]

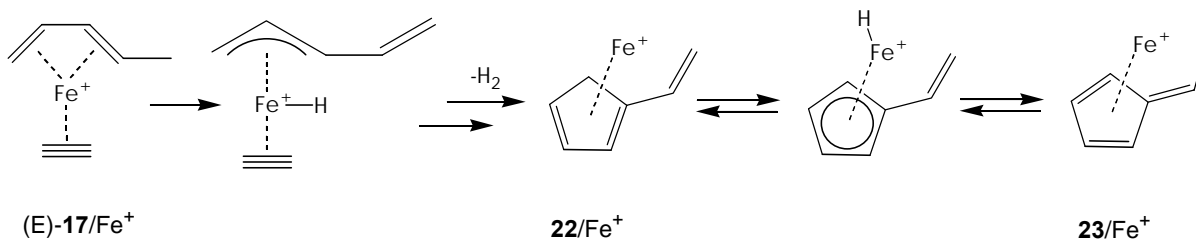


Abbildung 3-4: Reaktion von Pentadien/Acetylen/Fe⁺ zu Methylfulven/Fe⁺.

Dem zweiten vorgeschlagenen Mechanismus, der zur Bildung von Fünfringisomeren führt (Abbildung 3-5), sind wiederum die Isomerisierung von (*E*)-**17**/Fe⁺ zu (*Z*)-**17**/Fe⁺ und die allylische C-H-Aktivierung vorangestellt. Im Anschluss erfolgt dann eine intramolekulare Cyclisierung des Pentadiens, bei der das Acetylen nicht an der Reaktion teilnimmt, sondern nur als Zuschauer fungiert, was zu einem C₅-Baustein führt, der mit Acetylen/Fe⁺ komplexiert. Durch Verlust von molekularem Wasserstoff entsteht 1,3-Cyclopentadien/Acetylen/Fe⁺, **25**/Fe⁺, welches unter Umständen eine weitere [4+2]-Cycloaddition zu Norbornadien/Fe⁺, **26**/Fe⁺, eingehen kann.^[56]

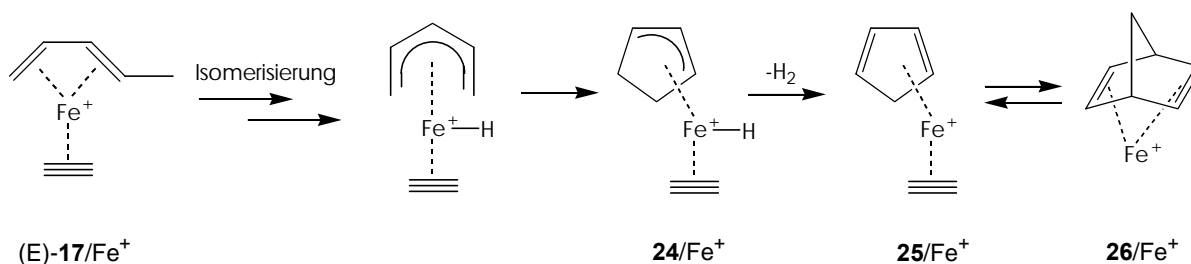


Abbildung 3-5: Reaktion von Pentadien/Acetylen/Fe⁺ zu Pentadien/Acetylen/Fe⁺ bzw. Norbornadien/Fe⁺.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: Der Komplex (E)-17/Fe⁺ reagiert viel unselektiver als das unsubstituierte System 1/Fe⁺ und auch unselektiver als die methylierten Komplexe 8/Fe⁺, 9/Fe⁺, 13/Fe⁺ und 14/Fe⁺, für die der formale [4+2]-Cycloadditionsweg bevorzugt ist. Folglich hindert die Methylsubstitution an terminalen Positionen des Diens die [4+2]-Route in dem Maße, dass die metastabilen Ionen statt dessen andere Cyclisierungen eingehen. Insbesondere erlaubt das 1,3-Pentadien-Gerüst im ersten Schritt die Bildung eines Pentadienylkomplexes, der Teile der reaktiven Ionen vom [4+2]-Reaktionsweg in Richtung der [3+2]- und/oder [5+2]-Cycloadditionen umleitet.

Nachdem die prinzipiellen Reaktionswege der Komplexe 17/Fe⁺ am Beispiel von (E)-17/Fe⁺ gezeigt wurden, soll auf die stereochemischen Effekte eingegangen werden. Der Unterschied im Verhältnis der H₂- und CH₄-Verluste für (E)- und (Z)-17/Fe⁺ ist bemerkenswert: Er beträgt (H₂:CH₄) 18:82 für das (E)-Isomer und 35:65 für das (Z)-Isomer. Da diese Ergebnisse auch durch Ion-Molekülreaktionen am FT-ICR-MS bestätigt werden konnten (1,3-Pentadien/Fe⁺ + Acetylen: 20:80 für den (E)-Komplex und 40:60 für den (Z)-Komplex; Acetylen/Fe⁺ + 1,3-Pentadien: 20:80 für den (E)-Komplex und 35:65 für den (Z)-Komplex), ist auszuschließen, dass es sich hier um einen Effekt unterschiedlicher innerer Energie^[57] oder um einen instrumentellen Effekt handelt. Vielmehr zeigt dieser Befund, dass die verschiedenen Intensitätsverhältnisse auf ein gewisses Maß an Stereoselektivität der Fe⁺-vermittelten [4+2]-Cycloaddition zurückzuführen sind.

Zum Verständnis dieses unterschiedlichen Verhaltens der beiden Isomere sollen zuerst die stereochemischen Anforderungen der [4+2]-Cycloaddition erläutert werden. Eine naheliegende Erklärung für den aus (Z)-17 gegenüber (E)-17 bevorzugten Verlust von H₂ ergibt sich aus dem Mechanismus, der in Abbildung 3-1 dargestellt ist. Eine stereochemische Anforderung ergibt sich schon aus der Tatsache, dass beide Liganden, 1,3-Pentadien und Acetylen, an das Fe⁺ komplexiert sind. Daher muss das Acetylen den Pentadienliganden von der gleichen Seite des Fe⁺-Ions angreifen; ein Angriff von der gegenüberliegenden Seite des

Fe^+ ist nicht möglich (Abbildung 3-6). Folglich wird in der bei der Cyclisierung durchlaufenen Übergangsstruktur die Methylgruppe von (Z)-**17** vom Fe^+ -Zentrum weggedreht, wenn der Acetylenligand das Dien angreift. Infolge dessen wird das Zwischenprodukt *anti*-**20**/ Fe^+ gebildet. Da das Metallion nicht von einer π -Fläche zur anderen wechseln kann^[44,58], eliminiert *anti*-**20**/ Fe^+ über einen mehrstufigen Prozess^[41] H_2 , welcher zur Bildung von **11**/ Fe^+ führt.

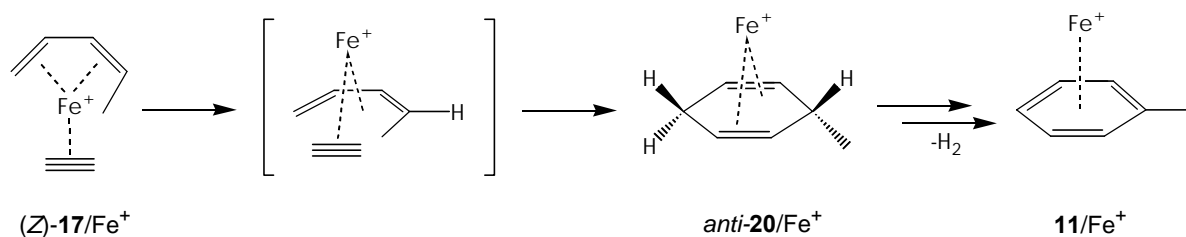


Abbildung 3-6: Stereoselektiver H_2 -Verlust aus (Z)-1,3-Pentadien/Acetylen/ Fe^+ .

Ein analoger Mechanismus kann für (E)-**17** formuliert werden (Abbildung 3-7). Wenn man der gleichen Argumentation folgt, resultiert hier eine Zwischenstufe, in der die Methylgruppe auf der gleichen Seite wie das komplexierende Fe^+ -Ion steht. Folglich wird aus *syn*-**20**/ Fe^+ Methan abgespalten.

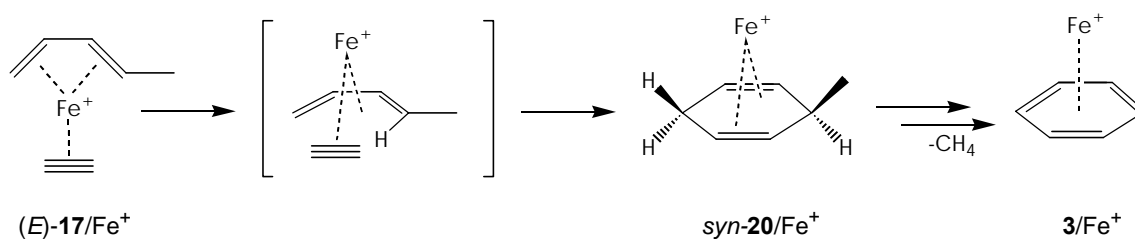


Abbildung 3-7: Stereoselektiver CH_4 -Verlust aus (E)-1,3-Pentadien/Acetylen/ Fe^+ .

Die in den Abbildung 3-6 und 3-7 dargestellten stereochemischen Verläufe der Reaktionen allein würden zu dem Verlust von H_2 aus (Z)-**17** und von CH_4 aus (E)-**17** führen. Experimentell ist für die entsprechenden Isomere eine deutliche Präferenz der jeweiligen Produkte zu beobachten, jedoch ist die Konkurrenz beider Reaktionswege für beide Stereoisomere offensichtlich. Während die Dehydrierung von (E)-**17** über die oben diskutierten [5+2] und [3+2]-Mechanismen erfolgen kann, kann der Verlust von CH_4 aus (Z)-**17** nur auf eine [4+2]-Cyclisierung zurückgeführt werden, da als Produkt **3**/ Fe^+ gebildet wird. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch aus (E)-**17** als Produkt Toluol/ Fe^+ , **11**/ Fe^+ ,

gebildet wird. Folglich kann ein Teil des H₂-Verlustes aus (*E*)-**17** auf eine formale [4+2]-Cycloaddition zurückgeführt werden. Sehr wahrscheinlich vermittelt das Fe⁺ eine teilweise (*E/Z*)-Isomerisierung des Diens, die der Cyclisierung vorausgeht (s. oben). Diese Isomerisierung kann jedoch nicht vollständig sein, da signifikante Unterschiede in den Reaktivitäten von (*E*)-**17** und (*Z*)-**17** bestehen bleiben. Die Tatsache, dass (*E*)-1,3-Pentadien thermodynamisch stabiler ist als das (*Z*)-Isomer, könnte eine Erklärung dafür sein, dass der Verlust von CH₄ für beide Komplexe bevorzugt ist. Auch die thermodynamische Stabilität der Produkte, die unter Einbeziehung der in Kapitel 4 bestimmten Bindungsdissoziationsenergie-Differenz für die Produktkomplexe ($\Delta\text{BDE}(\mathbf{11}/\text{Fe}^+ - \mathbf{3}/\text{Fe}^+) = 2.2 \text{ kcal/mol}$) berechnet werden kann, spricht für eine bevorzugte Methanabspaltung: Der Verlust von CH₄, der zur Bildung von **3**/Fe⁺ führt, ist im Vergleich zur Dehydrierung thermodynamisch um ca. 8 kcal/mol begünstigt.

Dieser Mechanismus wird auch durch Markierungsexperimente unterstützt. Die stereochemische Selektivität des H₂:CH₄-Verlustes bleibt durch Verwendung von isotonenmarkierten Acetylenliganden unbeeinflusst. Es zeigt sich jedoch ein H/D-Austausch, der höchstwahrscheinlich durch Aktivierung der allylischen C-H-Bindungen^[56a] vor der Cyclisierung erfolgt. So wird neben CH₄ auch CH₃D abgespalten, jedoch führen beide Prozesse zur Bildung von Benzol. In gleicher Weise wird neben H₂ auch HD eliminiert und beide Prozesse führen zu einem Gemisch aus fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen.

Die Komplexe (*E*)-**18**/Fe⁺ und (*Z*)-**18**/Fe⁺ zeigen die für eine [4+2]-Cycloaddition zu erwartenden Abspaltungen von H₂ und CH₄. Analog zu den Ergebnissen der Untersuchung von (*E*)-**17**/Fe⁺ und (*Z*)-**17**/Fe⁺ (s. oben) setzt (*Z*)-**18**/Fe⁺ im Vergleich zu (*E*)-**18**/Fe⁺ mehr H₂ als CH₄ frei. Diese Unterschiede können wiederum auf die stereoselektive Reaktion der [4+2]-Cycloaddition von (*E*)-**18**/Fe⁺ und (*Z*)-**18**/Fe⁺ zurückgeführt werden. **18**/Fe⁺ zeigt eine zusätzliche Abspaltung ($\Delta m=30$), von der gezeigt werden konnte, dass sie sehr wahrscheinlich auf den konsekutiven Verlust von H₂ und Ethen zurückzuführen ist. Das Produkt der Reaktion von **18**/Fe⁺ - H₂ ist nicht allein durch den nach einem [4+2]-Mechanismus zu erwartenden Xylol/Fe⁺-Komplex zu erklären. Durch Vergleich mit anderen C₈H₁₀/Fe⁺-Isomeren wurden Hinweise gefunden, dass zusätzlich sowohl 8-gliedrige Ringsysteme (1,3,5-Cyclooctatrien), die im Gleichgewicht zu bicyclischen Strukturen (Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien) stehen^[59], als auch fünfgliedrige Ringe, wie sie in Abbildung 3-4 und 3-5 vorgeschlagen wurden, beteiligt sind.

Für die Bildung von 6-gliedrigen Ringen durch [4+2]-Cycloaddition aus den Komplexen (*E,E*)-**19**/Fe⁺ und (*E,Z*)-**19**/Fe⁺ werden die Verluste von H₂, CH₄ und auch C₂H₆ erwartet. Tatsächlich können alle diese Abspaltungen beobachtet werden. Jedoch führt der H₂-Verlust nur zu einem geringen Teil zu der erwarteten Bildung von Xylol/Fe⁺; vielmehr werden achtgliedrige und wahrscheinlich auch fünfgliedrige Ringe gebildet.

3.2 Fe⁺-vermittelte [4+2]-Cycloaddition von Benzocyclobuten und Acetylen

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich die Fe⁺-vermittelte [4+2]-Cycloaddition von Butadien und Acetylen auf entsprechend substituierte Diene und Alkine übertragen lässt, wurden die Untersuchungen auf größere Systeme ausgedehnt. Besonders vielversprechend erscheint dabei die Verwendung von *o*-Benzochinodimethan als Dien, das auch in der präparativen Synthese von Steroidgerüsten eine bedeutende Rolle spielt.^[60] Analog dem in Kapitel 3.1.1 dargestellten Mechanismus sollte ein *o*-Benzochinodimethan/Acetylen/Fe⁺-Komplex (**27**/Fe⁺) durch Fe⁺-vermittelte Cyclisierung zu 1,4-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**28**/Fe⁺) reagieren und nach Wasserstoffabspaltung einen Naphthalin-Komplex/Fe⁺ (**29**/Fe⁺) bilden (s. Abbildung 3-8). Die Chancen für eine erfolgreiche [4+2]-Cycloaddition sollten gut sein, da einerseits Substituenten in 3,4-Position des Diens die Cyclisierung kaum behindern (s. Kapitel 3.1.2) und andererseits die Cyclisierung durch die Ausbildung einer aromatischen Benzoleinheit schon im ersten Schritt (**27**/Fe⁺ → **28**/Fe⁺) begünstigt sein sollte. In der präparativen Synthese werden Benzocyclobutenderivate zur Erzeugung von *o*-Benzochinodimethanen verwendet, und auch in früheren Gasphasenuntersuchungen wurde ein Gleichgewicht der Komplexkationen *o*-Benzochinodimethan/Fe⁺ und Benzocyclobuten/Fe⁺ formuliert,^[61] so dass ein Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺-Komplex (**30**/Fe⁺) ein geeigneter Vorläufer für die Erzeugung von **27**/Fe⁺ sein sollte. Wie erwartet, lässt sich aus einem Gemisch der Ausgangssubstanzen Acetylen, Benzocyclobuten und Fe(CO)₅ in der Ionenquelle durch chemische Ionisation ein Komplex erzeugen und isolieren, welcher der Masse eines C₁₀H₁₀/Fe⁺-Komplexes und damit formal **30**/Fe⁺ oder auch **27**/Fe⁺ entspricht. Ob dabei in der Quelle zuerst Komplex **30**/Fe⁺ gebildet wird, der dann der weiteren unimolekularen Reaktion unterliegt, ob **27**/Fe⁺ direkt bei der Komplexierung von Benzocyclobuten mit Fe⁺ gebildet wird oder ob ein Gemisch aus beiden vorliegt, soll hier zunächst außer Acht gelassen

werden, da dies für den Ablauf der zu untersuchenden [4+2]-Cycloaddition nicht von primärem Interesse ist. Zunächst wird dieser Komplex hier als **30/Fe⁺** bezeichnet.

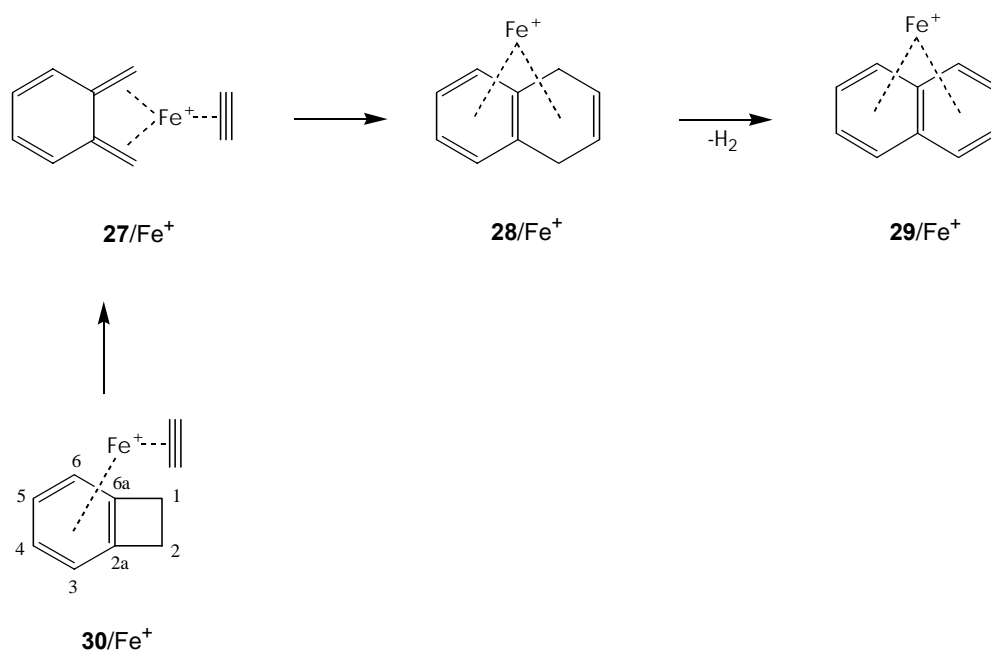


Abbildung 3-8: Fe⁺-vermittelte Reaktion von Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺ zu Naphthalin/Fe⁺.

Der aus Benzocyclobuten erzeugte massenselektierte C₈H₈/Acetylen/Fe⁺-Komplex, **30/Fe⁺**, zeigt im unimolekularen Zerfall als Hauptfragment den Verlust von $\Delta m = 26$, was auf die Abspaltung von Acetylen zurückzuführen ist (s. Tabelle 3-1). Wie für die Ringöffnung und [4+2]-Cycloaddition aus **30/Fe⁺** mit anschließender Bildung von Naphthalin/Fe⁺ (**29/Fe⁺**) zu erwarten, ist neben diesem Ligandenverlust der Verlust von Wasserstoff die einzig nennenswerte Abspaltung. Zur Überprüfung, ob diese H₂-Abspaltung tatsächlich auf die Bildung von **29/Fe⁺** und damit auf eine [4+2]-Cycloaddition zurückzuführen ist, wurde das [**30/Fe⁺** - H₂]-Fragment massenselektiert und einem Stoßexperiment unterworfen (vergl. Kapitel 2.4.9). Das resultierende Spektrum dieses MI/CA-Experiments ist in Abbildung 3-9a dargestellt. Die drei stärksten Fragmente sind in der Reihenfolge abnehmender Intensität der Verlust von Fe ($\Delta m = 56$), der Verlust des Acetylenliganden ($\Delta m = 26$) und das Fe⁺-Fragment ($\Delta m = 128$). Während die Abspaltung von $\Delta m = 128$ noch als konsekutiver Verlust zweier Liganden interpretiert werden könnte, zeigt der Verlust von Fe als Hauptfragment, dass eine - wie auch immer geartete - Kopplung beider Liganden stattgefunden haben muss. Der Vergleich des MI/CA-Spektrums von [**30/Fe⁺** - H₂] mit dem CA-Spektrum von Naphthalin (Abbildung 3-9b) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung und unterstützt somit die These, dass **29/Fe⁺** bei der Dehydrierungsreaktion aus **30/Fe⁺** gebildet wird. Obwohl das MI/CA-Spektrum auf Grund

des aufwendigeren Experiments eine deutlich schwächere Gesamtintensität zeigt als das Vergleichs-CA-Spektrum, findet sich auch das Fragmentierungsmuster der kleineren Peaks des CA-Spektrums von $29/\text{Fe}^+$ im MI/CA-Spektrum von $[30/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$ wieder. Zu geringfügigen Abweichungen in den Intensitätsverhältnissen kommt es auf Grund leicht unterschiedlicher innerer Energien, die auf die verschiedene Entstehung der Naphthalin/ Fe^+ -Komplexe, zum einen aus intaktem Naphthalin und zum anderen aus $30/\text{Fe}^+$ durch Cycloaddition und Dehydrierung, zurückzuführen sind.^[62] Solch ein Effekt unterschiedlicher innerer Energien, in viel stärkerem Ausmaß sogar, wurde auch bei der Reaktion von $1/\text{Fe}^+$ beobachtet.^[57]

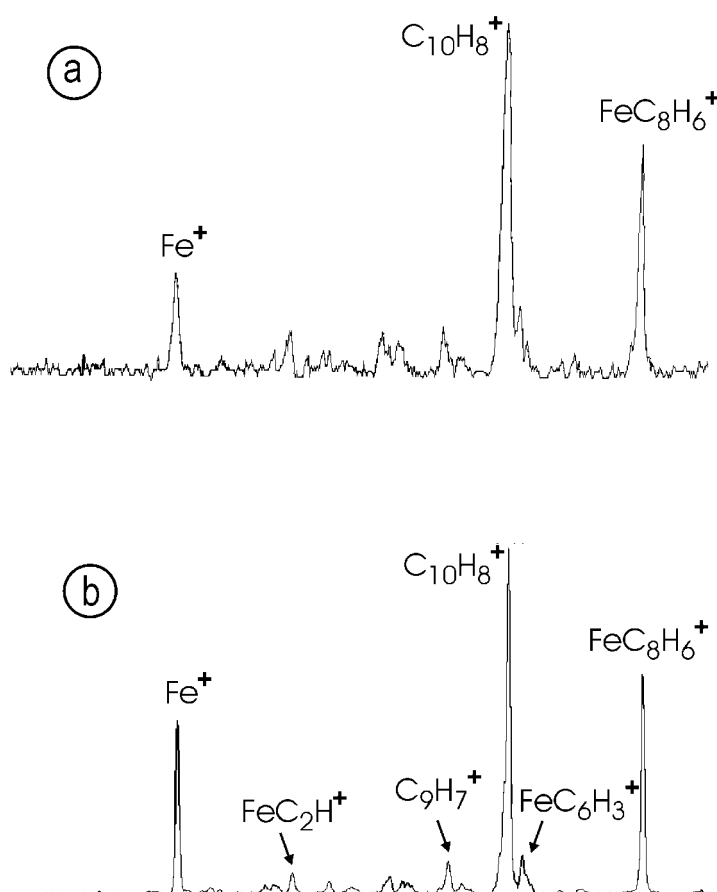


Abbildung 3-9: a) MI/CA-Spektrum von E(1)/B(2)-massenselektiertem $[30/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$, das aus der unimolekularen Dehydrierung von B(1)-massenselektiertem $30/\text{Fe}^+$ im feldfreien Raum vor E(1) erzeugt wurde. b) CA-Spektrum von E(1)/B(2)-massenselektiertem $29/\text{Fe}^+$.

Weitere Vergleichsexperimente wurden mit dem potentiellen Intermediat $28/\text{Fe}^+$ angestellt. So zeigt das MI-Spektrum des aus intaktem 1,4-Dihydronaphthalin erzeugten Komplexes, dass $28/\text{Fe}^+$ ausschließlich einer Dehydrierung unterliegt (Tabelle 3-1). Dieses Dehydrierungs-

produkt wurde einem MI/CA-Experiment unterzogen, und das resultierende Spektrum zeigt die gleichen Fragmente wie das CA-Spektrum von **29**/Fe⁺ bzw. wie das MI/CA-Spektrum von **30**/Fe⁺. Also kann gefolgert werden, dass **28**/Fe⁺ wie in dem oben vorgeschlagenen Mechanismus tatsächlich unter Dehydrierung zu **29**/Fe⁺ reagiert und somit als Intermediat für die Fe⁺-vermittelte Cycloaddition von **27**/Fe⁺ in Frage kommt.

Tabelle 3-1: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle (MI) von metabilem Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺ (**30**/Fe⁺), 1,4-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**28**/Fe⁺) und 1,2-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**31**/Fe⁺).^a

	Δm			
	-1	-2	-26	-28
30 /Fe ⁺	2	31	66	1 ^b
28 /Fe ⁺		100		
31 /Fe ⁺		100		

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

^b Der Verlust von $m/z = 28$ kann durch isobare Verunreinigungen von CO-Komplexen interferiert sein.

Ein weiterer Hinweis auf die Bildung von **29**/Fe⁺ durch eine Fe⁺-vermittelten Reaktion von Benzocyclobuten mit Acetylen wird durch FT-ICR-Experimente geliefert. Zur besonders schonenden Erzeugung des Benzocyclobuten/Fe⁺-Komplexes in der Zelle des ICRs wird Fe⁺ massenselektiert und Propan zugepulst. Die gebildeten Alken/Fe⁺-Komplexe (Alken = Propen, Ethen) reagieren mit dem über ein Leckventil zugegebenen Benzocyclobuten unter Ligandenaustausch zu [Fe,C₈,H₈]⁺. Die Reaktion des auf diese Weise erzeugten, massenselektierten [Fe,C₈,H₈]⁺-Komplexes mit Acetylen führt zu [Fe,C₁₀,H₈]⁺ und [Fe,C₁₀,H₁₀]⁺. Daneben werden noch eine Reihe anderer Produkte (u. a. [Fe,C₁₆,H₁₆]⁺, [Fe,C₁₆,H₁₄]⁺, Fe⁺, [C₇,H₇]⁺, [C₈,H₈]⁺) gebildet, die jedoch, wie in unabhängigen Experimenten gezeigt wurde, auf Hintergrundreaktionen von [Fe,C₈,H₈]⁺ mit Benzocyclobuten oder Sauerstoff, der bei der Herstellung von Acetylen mit in das Gerät gelangt, zurückzuführen sind. Die Produkte der Reaktion von [Fe,C₈,H₈]⁺ mit Acetylen, [Fe,C₁₀,H₈]⁺ und [Fe,C₁₀,H₁₀]⁺, entstehen in einem Verhältnis von 45:55. Das [Fe,C₁₀,H₈]⁺-Produkt wurde einem CID-Experiment (*Collision Induced Dissociation*) unterzogen, wozu [Fe,C₁₀,H₈]⁺ massenselektiert, kinetisch angeregt und mit einem Neutralgas (Argon) zur Kollision gebracht wurde. Die dabei entstehenden Fragmente lassen Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Komplexes zu. Die Zerfallsfragmente von [Fe,C₈,H₈]⁺ sind in Tabelle 3-2 dar-

gestellt. Interessant ist insbesondere das nach Fe^+ als zweitstärkstes Fragment auftretende $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$, da es hier genauso wie auch schon bei der Studie am Sektorfeldgerät die Kopplung beider Liganden anzeigt. Das CID-Experiment unterstützt folglich die These der Bildung von $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ aus der Reaktion von Benzocyclobuten/ Fe^+ mit Acetylen. Die Tatsache, dass neben $[\text{Fe},\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ auch $[\text{Fe},\text{C}_{10}\text{H}_{10}]^+$ - sogar zum größeren Anteil - entsteht, spricht für eine nicht unerhebliche Barriere bei der Bildung von $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ aus $[\text{Fe},\text{C}_8\text{H}_8]^+$ und Acetylen. Dabei kann jedoch zu diesem Stand der Diskussion noch nicht entschieden werden, welcher der postulierten Schritte, die Ringöffnung des Benzocyclobutens, die Cyclisierung oder der H_2 -Verlust, dafür verantwortlich sind.

Tabelle 3-2: Fragment-Ionen des kollisionsaktivierten Zerfalls von massenselektiertem $\text{FeC}_{10}\text{H}_8^+$, entstanden bei der Reaktion von FeC_8H_8^+ mit Acetylen.^a

	Fragment-Ion					
	FeC_6H_6^+	$\text{C}_{10}\text{H}_8^+$	C_8H_8^+	C_6H_6^+	C_6H_5^+	Fe^+
$\text{FeC}_{10}\text{H}_8^+$	5	20	15	10	5	100

^a Die Intensitäten sind relativ zum Hauptfragment = 100 angegeben.

Nachdem gezeigt wurde, dass aus dem $\text{C}_8\text{H}_8/\text{Acetylen}/\text{Fe}^+$ -Komplex, der aus den Vorläufern Acetylen, Benzocyclobuten und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erzeugt wurde, tatsächlich $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ durch Wasserstoffverlust gebildet wird, soll nun der Mechanismus genauer beleuchtet werden. Dabei erscheint die Frage interessant, ob die Reaktion zu $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ wirklich, wie in Abbildung 3-8 postuliert, über eine Fe^+ -vermittelte Ringöffnung des Benzocyclobutens, also Struktur $\mathbf{27}/\text{Fe}^+$ erfolgt oder ob andere Reaktionswege beschritten werden. Denkbar wäre auch folgendes Szenario: Das Fe^+ -Kation öffnet nicht den Benzocyclobutenring in 1,2-Position, sondern insertiert in die 1,6a-CC-Bindung (s. Abbildung 3-8). Die anschließende Reaktion mit dem komplexierten Acetylen würde zu einem 1,2-Dihydronaphthalin/ Fe^+ -Komplex ($\mathbf{31}/\text{Fe}^+$) führen, der unter H_2 -Eliminierung ebenfalls zu $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ reagieren könnte. Zur Untersuchung des Mechanismus und insbesondere zur Klärung der primären Eisenkationinsertion wurden verschiedene Ansätze gewählt: i) Vergleich der möglichen Intermediate, ii) Einführung von Substituenten als mechanistische Indikatoren, iii) gezielte Insertion des Fe^+ -Kations mit Hilfe einer Carbonylfunktion.

3.2.1 Intermediate

Zur Klärung, ob der Mechanismus der Bildung von **29**/Fe⁺ aus **30**/Fe⁺ über eine 1,2-Insertion des Fe⁺ in das Benzocyclobuten mit anschließender [4+2]-Cycloaddition verläuft oder ob das Fe⁺ primär in die 1,6a-Bindung insertiert, ist es sinnvoll, das Intermediat Dihydronaphthalin zu untersuchen. Eine Fe⁺-vermittelte 1,2-Ringöffnung sollte zu 1,4-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**28**/Fe⁺) führen, wohingegen die Fe⁺-Insertion in die 1,6a-Bindung die Bildung von 1,2-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**31**/Fe⁺) zur Folge haben sollte. Eine Studie, die **28**/Fe⁺ als mögliches Intermediat bestätigt, wurde bereits oben beschrieben. Hier soll nun geklärt werden, ob **31**/Fe⁺ von **28**/Fe⁺ in massenspektrometrischen Experimenten unterscheidbar ist und ob eines der beiden als Intermediat ausgeschlossen werden kann. Das MI-Experiment von **31**/Fe⁺ führt genau wie das von **28**/Fe⁺ ausschließlich zu Wasserstoffverlust (Tabelle 3-1). Untersucht man das aus dem Wasserstoffverlust resultierende Fragment [**31**/Fe⁺-H₂] mittels eines MI/CA-Experiments, so zeigt sich das gleiche Fragmentierungsmuster wie für [**28**/Fe⁺-H₂] (und damit auch wie für [**30**/Fe⁺-H₂] und **29**/Fe⁺; s. Abbildung 3-9). Dieser Befund, dass die beiden Dihydronaphthalin/Fe⁺-Komplexe durch MI und MI/CA-Spektren nicht unterscheidbar sind, ist keineswegs überraschend, da es durchaus plausibel erscheint, dass beide unter Wasserstoffeliminierung zu **29**/Fe⁺ reagieren. Auch die Bestimmung des *kinetic energy release* (KER) des Wasserstoffverlustes brachte keinen Aufschluss, welches der beiden möglichen Intermediate involviert ist, da die ermittelten Werte für **30**/Fe⁺ (KER = 35.4 meV), **28**/Fe⁺ (KER = 39.8 meV) und **31**/Fe⁺ (KER = 34.5 meV) im Rahmen des experimentellen Fehlers übereinstimmend sind.

Tabelle 3-3: Massendifferenzen (Δm in amu) der Kollisionsaktivierungs-Spektren (CA), der *charge stripping*-Spektren (CS) und der Neutralisations-Reionisations-Spektren (⁺NR⁺) von 1,4-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**28**/Fe⁺) und 1,2-Dihydronaphthalin/Fe⁺ (**31**/Fe⁺).^a

		Δm					
		-2	-56	-84	-93	-112	-136
CA	28 /Fe ⁺	100	2				<1
	31 /Fe ⁺	100	1				<1
CS	28 /Fe ⁺	100	2		<<1		<1
	31 /Fe ⁺	100	2		<<1		<1
⁺ NR ⁺	28 /Fe ⁺		100	22		40	76 21
	31 /Fe ⁺		100	22		26	42 17

^a Die Intensitäten sind relativ zum Hauptprozess = 100 angegeben.

Drei weitere Experimente wurden durchgeführt, um die beiden Dihydroxynaphthalin-Isomere zu differenzieren: Nicht allzu überraschend unterscheiden sich auch die CA-Spektren nicht voneinander (s. Tabelle 3-3). Für beide Isomere dominiert deutlich der Wasserstoffverlust, und andere Fragmentierungen sind von sehr geringer Intensität. Da aus den reinen Kationenspektren offensichtlich keine Differenzierung der Isomere möglich ist, erscheint es vielversprechend, Experimente durchzuführen, die auch Dikationen bzw. Neutralteilchen involvieren und anhand derer eine Unterscheidung der Isomere möglich sein könnte, wie dies schon für Kohlenwasserstoffe gezeigt wurde.^[63] Die *charge stripping*-Experimente zeigen tatsächlich ein Dikationensignal des Mutterions, das auf Grund der doppelt positiven Ladung bei $\Delta m = 93$ erscheint (Tabelle 3-3). Diese Signale sind aber in beiden Spektren gegenüber den H_2 -Verlusten so gering, dass keine Unterscheidung der Isomere möglich ist. Der H_2 -Verlust und die restlichen Signale sind identisch zu den CA-Spektren, da sie dem kollisionsaktivierten Zerfall einfach geladener Kationen entstammen, der immer mit einem *charge stripping*-Experiment einher geht. Die $^{+}NR^{+}$ -Spektren zeigen für beide Isomere kein *survivor ion*, was bedeutet, dass beide Isomere nach der Neutralisation vollständig fragmentieren oder umlagern. Auch ein Wasserstoffverlust ist nicht zu beobachten, vielmehr ist in beiden Spektren der Verlust von Fe der Basispeak. Die Abspaltungen im Bereich von 112 – 136 zeigen für beide Spektren das gleiche Fragmentierungsmuster. Auch wenn diese Fragmente für $31/Fe^{+}$ um einen Faktor von ca. 1.5 geringer sind als für $28/Fe^{+}$, können daraus auf Grund der geringen Gesamtintensität und dem damit verbundenen Fehler der Messung keine Rückschlüsse gezogen werden. Folglich ist keine der hier gewählten massenspektrometrischen Methoden in der Lage, die beiden Isomere $28/Fe^{+}$ und $31/Fe^{+}$ zu unterscheiden. Die Unterscheidung von isomeren Strukturen mit Hilfe der Massenspektrometrie ist in der Tat nicht trivial und nach wie vor eine Herausforderung auf die in den nachfolgenden Kapiteln noch ausführlich eingegangen wird. Hier soll zunächst das Augenmerk wieder auf die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion von $30/Fe^{+}$ zu $29/Fe^{+}$ gerichtet werden. Nachdem mit den oben beschriebenen Experimenten nicht geklärt werden konnte, ob $28/Fe^{+}$ oder $31/Fe^{+}$ als Intermediate in die Reaktion involviert sind, müssen andere Indikatoren für den möglichen Mechanismus gefunden werden.

3.2.2 Die Rolle von Substituenten

Als Indikatoren für die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion von $30/Fe^{+}$ könnten Substituenten in 1,2-Position am Benzocyclobuten geeignet sein. Wenn das Eisenkation im

ersten Schritt die 1,2-Kohlenstoffbindung öffnet, sollte das zu einem 1,4-disubstituierten Naphthalin/ Fe^+ -Komplex führen. Eine Fe^+ -Insertion in die 1,6a-CC-Bindung sollte in einem 1,2-disubstituierten Naphthalin/ Fe^+ resultieren. Voraussetzung für diese Methode ist jedoch, dass die Substituenten so gewählt werden, dass entstehende Isomere mit massenspektrometrischen Methoden unterscheidbar sind. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass 1,2- bzw. 1,4-substituierte Dihydroxybenzole auf Grund des *ortho*-Effekts verschiedenen Fragmentierungen in der Gasphase unterliegen.^[64] Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt auch bei analog substituierten Naphthalinen auftritt und in Folge dessen 1,2-Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ (**34**/ Fe^+) einen Wasserstoffverlust zeigen sollte, der aus 1,4-Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ (**33**/ Fe^+) nicht möglich sein sollte. Daher erscheint es vielversprechend, die Reaktion mit einem dihydroxysubstituierten Benzocyclobuten-Komplex, nämlich Benzocyclobuten-1,2-diol/Acetylen/ Fe^+ (**32**/ Fe^+), durchzuführen und zu untersuchen, welcher der beiden Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ -Komplexe gebildet wird (Abbildung 3-10). Dabei ist jedoch zu bedenken, dass die Hydroxygruppen die Reaktion, insbesondere den Insertionsschritt beeinflussen könnten. Auch wenn das Ergebnis dieser Untersuchung mit einem gewissen Vorbehalt zu betrachten ist, könnte es doch wichtige Anhaltspunkte liefern.

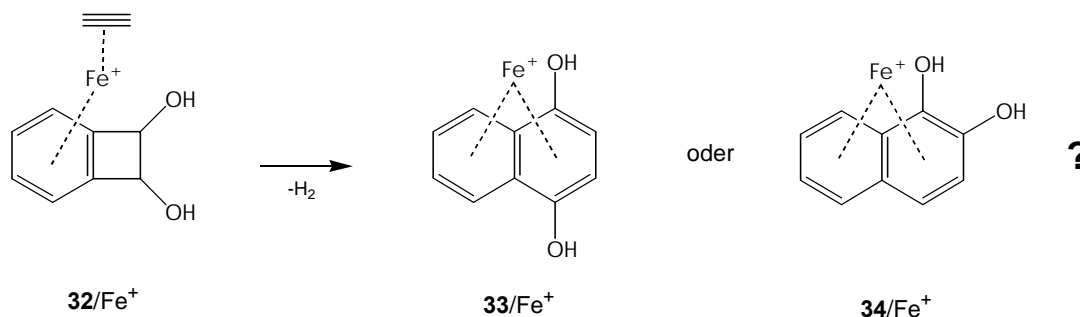


Abbildung 3-10: Mögliche Produkte der Reaktion von Benzocyclobuten-1,2-diol/Acetylen/ Fe^+ .

Zunächst wurde die massenspektrometrische Differenzierbarkeit von unabhängig erzeugten **33**/ Fe^+ und **34**/ Fe^+ überprüft. Die Untersuchung von **34**/ Fe^+ zeigt im unimolekularen Zerfall tatsächlich einen H_2 -Verlust als Hauptfragment (Tabelle 3-4). Das MI-Spektrum von **33**/ Fe^+ hingegen weist keinen Verlust von molekularem Wasserstoff auf, wodurch die beiden Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ -Isomere massenspektrometrisch unterscheidbar sind und sich daher für eine mechanistische Untersuchung eignen sollten.

Der Zerfall von metastabilem $32/\text{Fe}^+$ zeigt neben der Abspaltung von H_2O und dem Acetylenliganden nur einen sehr geringen Verlust von molekularem Wasserstoff. Folglich ist die Bildung von Dihydroxynaphthalin aus $32/\text{Fe}^+$ nur in sehr geringem Maße oder gar nicht zugänglich. Offensichtlich behindern die Hydroxygruppen die Ringöffnung und/oder die [4+2]-Cyclisierung bzw. ermöglichen das Abreagieren über andere Kanäle, insbesondere durch Bildung von Wasser. Dieser Befund ist letztlich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 3.1.2, die gezeigt haben, dass Substitutionen in 1,4-Positionen am Dien die [4+2]-Cycloaddition zurückdrängen.

Tabelle 3-4: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle (MI) von metastabilem 1,4-Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ ($33/\text{Fe}^+$), 1,2-Dihydroxynaphthalin/ Fe^+ ($34/\text{Fe}^+$) und Benzocyclobuten-1,2-diol/Acetylen/ Fe^+ ($32/\text{Fe}^+$).^a

	Δm				
	-2	-18	-26	-28 ^b	-56
$32/\text{Fe}^+$	<1	56	36	8	
$33/\text{Fe}^+$		56		27	17
$34/\text{Fe}^+$	53	44		1	1

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

^b Der Verlust von $m/z = 28$ kann von durch isobare Verunreinigungen von CO-Komplexen interferiert sein.

Aus den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Ergebnissen ist bekannt, dass Substituenten am Alkin geringeren Einfluss auf die Cyclisierung haben, wenn sie klein genug sind, um nicht durch eigene Reaktivität die Cyclisierung zu unterdrücken. So sollte eine Reaktion von Propin mit Benzocyclobuten und Fe^+ in Analogie zu der Reaktion mit Butadien eine [4+2]-Cyclisierung durchlaufen. Die zu erwartenden Produkte für die Reaktion von Benzocyclobuten/Propin/ Fe^+ ($35/\text{Fe}^+$) sind im Falle einer Fe^+ -vermittelten 1,2-Ringöffnung 2-Methylnaphthalin/ Fe^+ ($36/\text{Fe}^+$) und für eine 1,6a-Insertion des Fe^+ eine Mischung aus $36/\text{Fe}^+$ und 1-Methylnaphthalin/ Fe^+ ($37/\text{Fe}^+$). Die unimolekularen Zerfälle von $35/\text{Fe}^+$ führen neben der Abspaltung von C_3H_4 (38 %) als Hauptverlust tatsächlich zur Bildung von molekularem Wasserstoff (62 %), was auf eine erfolgreiche Cyclisierung mit anschließender Eliminierung deutet. Zur Überprüfung, ob und welche der postulierten Produkte dabei gebildet werden, wurde mit dem $[35/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$ -Fragment ein MI/CA-Experiment durchgeführt, dessen dominante Fragmentierungen in Tabelle 3-5 aufgeführt sind. Neben zahlreichen Kohlenwasserstofffragmenten ist der stärkste Fragmentierungskanal der Verlust von Fe, was analog

zum Grundsystem ($\mathbf{30}/\text{Fe}^+ \rightarrow \mathbf{29}/\text{Fe}^+$) auf die Kopplung beider Liganden und damit auf die Bildung von Methylnaphthalin/ Fe^+ deutet. Diese Schlussfolgerung wird durch die Vergleichs-CA-Spektren von $\mathbf{36}/\text{Fe}^+$ und $\mathbf{37}/\text{Fe}^+$ bestätigt. Da jedoch die drei Spektren identische Fragmentierungen aufweisen, kann nicht entschieden werden, welches der beiden Isomere allein oder ob ein Gemisch gebildet wird. Das bedeutet, dass die untersuchte Reaktion auch auf methylsubstituierte Alkine ausgedehnt werden kann. Allerdings scheitert die Verwendung von Substituenten als mechanistische Indikatoren, wie auch schon die Untersuchung der Intermediate, an der unzureichenden Möglichkeit, isomere Strukturen unter massenspektrometrischen Bedingungen zu unterscheiden.

Tabelle 3-5: Massendifferenzen (Δm in amu) der dominanten Fragmente in dem MI/CA-Spektrum des dehydrierten Produkts von Benzocyclobuten/Propin/ Fe^+ ($[\mathbf{35}/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$) im Vergleich zu den CA-Spektren von 2-Methylnaphthalin/ Fe^+ ($\mathbf{36}/\text{Fe}^+$) und 1-Methylnaphthalin/ Fe^+ ($\mathbf{37}/\text{Fe}^+$), aufgenommen im 4. feldfreien Raum.^a

	Δm						
	-16	-28	-41	-56	-71	-84	-142
$[\mathbf{35}/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$	8	10	10	100	13	26	6
$\mathbf{36}/\text{Fe}^+$	8	5	5	100	10	19	4
$\mathbf{37}/\text{Fe}^+$	7	9	7	100	9	17	5

^a Die Intensitäten sind relativ zum Hauptprozess = 100 angegeben.

3.2.3 Gezielte Insertion von Fe^+ ins Benzocyclobutengerüst

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung des Mechanismus der Reaktion $\mathbf{30}/\text{Fe}^+ \rightarrow \mathbf{29}/\text{Fe}^+$ liegt darin, das Eisenkation gezielt entweder in die 1,2-C-C-Bindung oder in die 1,6a-C-C-Bindung von $\mathbf{30}/\text{Fe}^+$ einzuführen. Anhand der daraus resultierenden Produkte könnte dann entschieden werden, welche Insertion zum Zielmolekül $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ führt. Eine zielgerichtete Insertion von Fe^+ ist von Systemen mit cyclischen Ketonen bekannt.^[65] Unter Verlust von CO insertiert Fe^+ in die Position, die zuvor die Carbonylfunktion inne hatte. Für eine 1,2- bzw. 1,6a-Insertion ins Gerüst des Benzocyclobutens sind als Vorläufer folglich 2-Indanon bzw. 1-Indanon geeignet. So zeigen die Komplexe 2-Indanon/ Fe^+ ($\mathbf{38}/\text{Fe}^+$) und 1-Indanon/ Fe^+ ($\mathbf{39}/\text{Fe}^+$) im unimolekularen Zerfall tatsächlich als Hauptprozesse Verluste von CO (s. Tabelle 3-6 und Tabelle 3-8). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass in der Ionenquelle aus einem Gemisch von 2-Indanon, Acetylen und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein 2-Indanon/ Fe^+ -Komplex ($\mathbf{38}/\text{Fe}^+$) gebildet wird, welcher unter CO-Verlust zu $\mathbf{40}/\text{Fe}^+$ reagiert (s. Abbildung 3-11). Durch anschließende Kom-

plexierung von Acetylen wird der gewünschte Komplex **27**/ Fe^+ gebildet. Analog sollte der entsprechende 1-Indanon/ Fe^+ -Komplex (**39**/ Fe^+) zu einer 1,6a-insertierten Struktur **41**/ Fe^+ reagieren und mit Acetylen **42**/ Fe^+ bilden.^[66]

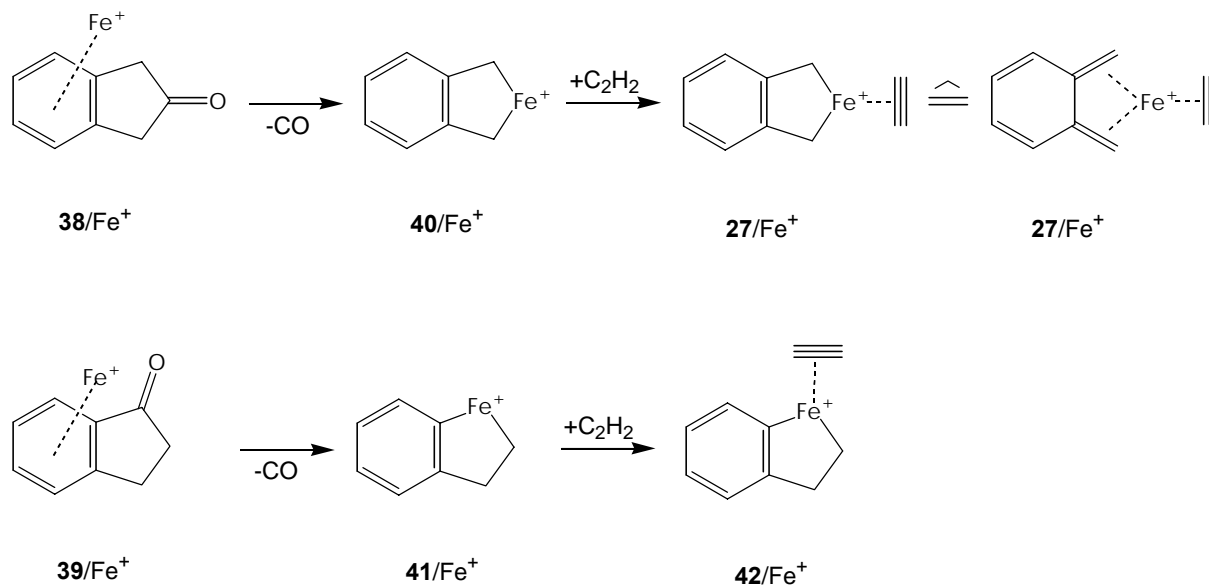


Abbildung 3-11: Decarbonylierung von Indanon/Acetylen/ Fe^+ -Komplexen.

Problematisch für die Untersuchung des in der Quelle gebildeten [**40**/ Fe^+ - CO] sind isobare Interferenzen, die auf der Masse $m/z = 186$ überlagern. So interferiert der gewünschte **27**/ Fe^+ -Komplex insbesondere mit dem ^{54}Fe -Signal von 2-Indanon/ Fe^+ (**38**/ Fe^+), das in erheblicher Menge in der Quelle vorliegt. Eine Separation der beiden Komplexe ist auf Grund eines zu geringen Auflösungs-/Intensitäts-Verhältnisses nicht möglich. Das durch Interferenzen gestörte Spektrum von **27**/ Fe^+ weist neben den für **27**/ Fe^+ erwarteten H_2 - und Acetylenverlusten eine intensive Abspaltung von $\Delta m = 28$ auf (s. Tabelle 3-6). Ein Verlust der Masse 28 kann einerseits auf die Abspaltung von CO aus dem interferierenden Komplex **38**/ Fe^+ zurückgeführt werden; andererseits könnte aus **27**/ Fe^+ theoretisch Ethylen abgespalten werden. Experimente mit dem aus isotopenmarkiertem 1,1,3,3- d_4 -2-Indanon erzeugten Komplex [1,1,3,3- d_4 -2-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO], **27a**/ Fe^+ , zeigen jedoch keine Abspaltungen im Bereich $\Delta m = 29 - 32$; da die Beteiligung von phenylischen Wasserstoffatomen unwahrscheinlich ist, sollte der Verlust von $\Delta m = 28$ ausschließlich auf CO-Abspaltung aus der isobaren Interferenz zurückzuführen sein. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, das Spektrum von **38**/ Fe^+ anhand des CO-Verlustes von dem „interferierten“ Spektrum abzuziehen und ein korrigiertes Spektrum von **27**/ Fe^+ zu erhalten. Die einzigen

Abspaltungen, die auf $27/\text{Fe}^+$ selbst zurückzuführen sind, die Eliminierung von H_2 , der Verlust des Acetylenliganden und ein geringer Verlust von H^\bullet . Diese Abspaltungen stimmen mit der Fragmentierung aus Benzocyclobuten/Acetylen/ Fe^+ ($30/\text{Fe}^+$) überein, was den zu Anfang postulierten Mechanismus einer Fe^+ -vermittelten 1,2-Ringöffnung des Benzocyclobutens mit anschließender Cyclisierung und Eliminierung von H_2 bestätigt. Lediglich der Acetylenverlust ist hier weniger stark ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass $30/\text{Fe}^+$ zu einem wesentlichen Teil tatsächlich als Benzocyclobuten/Acetylen/ Fe^+ -Komplex und noch nicht als Benzochinodimethan-Struktur vorliegt.

Tabelle 3-6: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle (MI) von metastabilem 2-Indanon/ $^{54}\text{Fe}^+$ ($38/\text{Fe}^+$), von 1,1,3,3- d_4 -2-Indanon/ Fe^+ ($38\text{a}/\text{Fe}^+$), [2-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] inklusive Interferenzen ($27/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$) und [2-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] von Interferenzen rechnerisch bereinigt ($27/\text{Fe}^+$), [1,1,3,3- d_4 -2-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] inklusive Interferenzen ($27\text{a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$) und [1,1,3,3- d_4 -2-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] von Interferenzen bereinigt ($27\text{a}/\text{Fe}^+$).^a

	Δm										
	-1	-2	-3	-4	-18	-20	-26	-28	-71	-72	-74
$38/^{54}\text{Fe}^+$					5			92	3		
$38\text{a}/\text{Fe}^+$						2		96			2
$27/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$	2	45			3		12	37	1		
$27/\text{Fe}^+$	3	76					21				
$27\text{a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$		3	9	21		1	11	53		2	
$27\text{a}/\text{Fe}^+$		6	20	48			25			(1) ^b	

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

^b Rechnerisch ergibt sich aus der Differenz der Spektren für $\Delta m = 72$ eine Intensität von 1%. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass diese nur auf statistische Schwankungen der Intensitäten zurückzuführen ist und $\Delta m = 72$ vollständig aus dem Verlust von $^{54}\text{FeOD}$ aus der isobaren Interferenz $38\text{a}/^{54}\text{Fe}^+$ stammt.

Zum weiteren Studium des Mechanismus ist es sinnvoll, die Ergebnisse aus der Reaktion des d_4 -markierten Komplexes $27\text{a}/\text{Fe}^+$ genauer zu betrachten. Das Spektrum von $27\text{a}/\text{Fe}^+$ ist, ähnlich wie das der unmarkierten Substanz, interferiert durch den entsprechenden Komplex $38\text{a}/^{54}\text{Fe}^+$. Auch hier kann das reine $27\text{a}/\text{Fe}^+$ -Spektrum durch Differenzbildung mit $38\text{a}/\text{Fe}^+$ errechnet werden (s. Tabelle 3-6). Es sei darauf hingewiesen, dass die Abspaltung von $\Delta m = 72$ im interferierten Spektrum von $27\text{a}/\text{Fe}^+$ auf den Verlust von $^{54}\text{FeOD}^+$ aus der Interferenz $38\text{a}/^{54}\text{Fe}^+$ zurückzuführen ist. Im Spektrum von $38/\text{Fe}^+$ taucht der entsprechende Verlust von FeOD^+ dann als Massendifferenz $\Delta m = 74$ auf. Die Hauptfragmentierung des reinen Komplexes $27\text{a}/\text{Fe}^+$ ist wie bei dem unmarkierten Komplex auf die Abspaltung von molekularem Wasserstoff zurückzuführen, der hier als D_2 - oder HD -Verlust auftritt. Daneben

treten wie erwartet noch der Verlust des Acetylenliganden und das Fragment $\Delta m = 2$ auf, wobei letzteres auf den Verlust von D^\bullet zurückzuführen ist. Der Verlust von HD aus **27a**/ Fe^+ scheint zunächst im Widerspruch zu dem postulierten Mechanismus zu stehen, da aus **27a**/ Fe^+ ein 1,1,4,4-d₄-1,4-Dihydronaphthalin **28a**/ Fe^+ entstehen sollte, das dann in einer 1,4-Eliminierung D_2 abspalten würde, um 1,4-d₂-Naphthalin **29a**/ Fe^+ zu bilden (s. Abbildung 3-12). Jedoch kann der HD-Verlust einfach erklärt werden, wenn man in Betracht zieht, dass eine partielle C-D-Aktivierung und damit eine Umlagerung von 1,4-Dihydronaphthalin/ Fe^+ zu 1,2-Dihydronaphthalin/ Fe^+ durchaus möglich ist. Insbesondere erscheint dieser Weg plausibel, da **31**/ Fe^+ um 5 kcal/mol stabiler ist als **28**/ Fe^+ .^[58d] So kann **28a**/ Fe^+ zum 1,1,2,4-d₄-1,2-Dihydronaphthalin (**31a**/ Fe^+) umlagern und dann alternativ D_2 oder HD eliminieren, um entweder **29a**/ Fe^+ oder 1,2,4-d₃-Naphthalin (**29b**/ Fe^+) zu bilden. Die Umlagerung zu **31a**/ Fe^+ ist aber keinesfalls vollständig, da deutlich mehr D_2 als HD gebildet wird und folglich ein Grossteil über 1,4-Eliminierung aus **28a**/ Fe^+ reagiert.

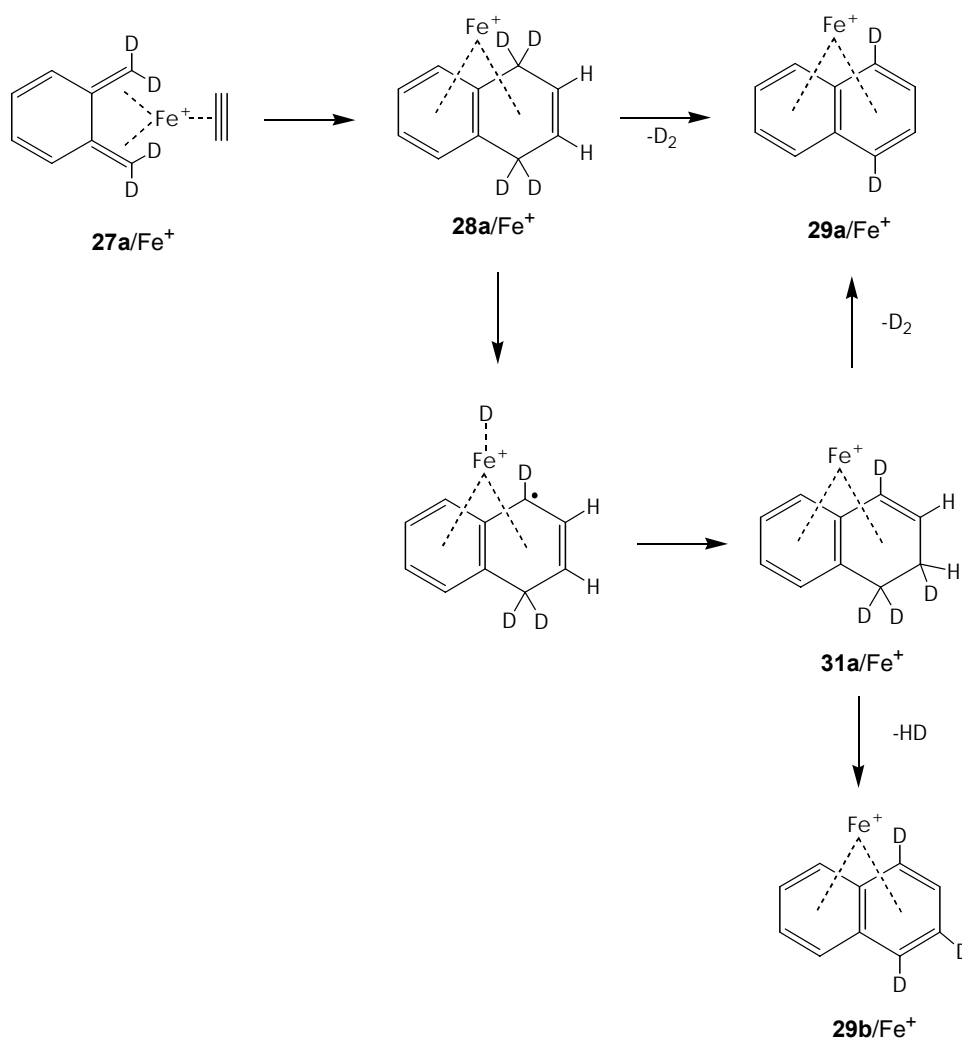


Abbildung 3-12: Mechanismus der D_2 - und HD-Eliminierung aus **27a**/ Fe^+ .

Auch wenn sich nach den bisherigen Untersuchungen der zu Anfang postulierte Mechanismus einer Fe^+ -vermittelten [4+2]-Cycloaddition bestätigt hat, soll hier zum Vergleich eine Studie zum alternativen Mechanismus einer 1,6a-Insertion des Fe^+ ins Benzocyclobutengerüst präsentiert werden. Analog zu der oben diskutierten Problematik interferiert der gewünschte Komplex $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ mit isobarem 1-Indanon/ $^{54}\text{Fe}^+$ ($\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$), welches in erheblichem Maße bei der Erzeugung von $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ in der Quelle entsteht. Das interferierte Spektrum $\mathbf{42}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ zeigt neben H_2 - und Acetylenverlusten als Hauptfragment den Verlust von $\Delta m = 28$ und in geringem Maße $^{54}\text{Fe}^+$ ($\Delta m = 132$) (Tabelle 3-7, Messung 1). Während das $^{54}\text{Fe}^+$ -Fragment eindeutig nur auf die Interferenz $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ zurückgeführt werden kann, muss die Herkunft der anderen Fragmente genauer untersucht werden. Dazu soll das in Tabelle 3-8 gezeigte Spektrum von $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ herangezogen werden, welches neben dem erwarteten $^{54}\text{Fe}^+$ -Fragment den Verlust von $\Delta m = 28$ als Hauptprozess zeigt, der auf die Abspaltung von CO zurückgeführt werden kann. Weiterhin ist die Bildung von H_2 zu beobachten, wobei eine 1,2-Eliminierung zum Ind-2-en-1-on/ $^{54}\text{Fe}^+$ -Komplex durchaus plausibel ist. Jedoch ist gerade der Verlust von molekularem Wasserstoff aus der überlagernden Interferenz $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ für die Untersuchung der Reaktion von $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ äußerst störend, da der H_2 -Verlust aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ als Indikator für die Bildung von $\mathbf{29}/\text{Fe}^+$ angesehen werden kann. Daher muss zunächst das Augenmerk darauf gerichtet werden, den überlagerten H_2 -Verlust aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ zu differenzieren. Es sei angemerkt, dass aus $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ kein Verlust von $\Delta m = 26$ erfolgt, was bedeutet, dass im interferierten Spektrum das Fragment $\Delta m = 26$ ausschließlich auf den Verlust von Acetylen aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ zurückzuführen ist. Zur Klärung, ob der Verlust von $\Delta m = 28$ aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ allein auf den Verlust von CO aus $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ zurückzuführen ist oder ob $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ auch Ethen abspaltet, wurde der d_2 -markierte Komplex 2,2- d_2 -1-Indanon/Acetylen/ Fe^+ ($\mathbf{42a}/\text{Fe}^+$) untersucht. Die Vielzahl an Fragmentierungen im Spektrum von $\mathbf{42a}/\text{Fe}^+$ deutet auf mindestens eine weitere Interferenz zusätzlich zu der erwarteten von $\mathbf{39a}/^{54}\text{Fe}^+$ hin. Trotzdem ist das Spektrum $\mathbf{42a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ in Bezug auf die Frage, ob Ethen aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ abgespalten wird, aussagekräftig: Bei der Bildung von Ethen ist zu erwarten, dass zumindest ein Wasserstoffatom aus der 2-Position beteiligt wäre. Da aber aus $\mathbf{42a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ keine Abspaltung von $\Delta m = 29$ zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass $\Delta m = 28$ ausschließlich auf die Abspaltung von CO aus $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ zurückzuführen ist und $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ keinen Verlust von $\Delta m = 28$ zeigt.

Tabelle 3-7: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle (MI) metastabilem von [1-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] ($\mathbf{42}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$), interferiert durch verschiedenen Anteile von 1-Indanon/ $^{54}\text{Fe}^+$ ($\mathbf{39}/\text{Fe}^+$).^a

$42/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$	Δm			
Nr.	-2	-26	-28	-132
1	29	14	56	<1
2	30	6	63	<1
3	30	5	64	<1
4	29	4	65	1
5	30	2	67	1

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

Tabelle 3-8: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle (MI) von metastabilem 1-Indanon/ $^{54}\text{Fe}^+$ ($\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$), [2,2-d₂-1-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] inklusive Interferenzen ($\mathbf{42a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$) und die von [1-Indanon/Acetylen/ Fe^+ - CO] ($\mathbf{42}/\text{Fe}^+$), rechnerisch bereinigt von Interferenzen.^a

	Δm								
	-2	-3	-26	-28	-54	-52	-78	-132	-134
$\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$	26			73				1	
$\mathbf{42a}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$	12	6	14	58	3	2	3	<1	<1
$\mathbf{42}/\text{Fe}^+$	21		79						

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

Im Hinblick auf das Spektrum $\mathbf{42}/\text{Fe}^+_{\text{interf.}}$ lassen sich die Befunde wie folgt zusammenfassen: Der CO-Verlust und das $^{54}\text{Fe}^+$ -Fragment gehen ausschließlich auf die Interferenz $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ zurück, während die Abspaltung von Acetylen allein aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ stammt. Der H_2 -Verlust setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, die zum einen aus $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ und zum anderen aus $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ herrühren. Dieses Ergebnis wird durch die in Tabelle 3-7 dargestellte Messreihe von Spektren verschiedener Zusammensetzungen von $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ und $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ bestätigt. So ist für die Messungen 1 – 5 der Anteil an Wasserstoffverlust gleichbleibend, während der Acetylenverlust abnimmt und gleichzeitig der CO-Verlust und die Intensität des $^{54}\text{Fe}^+$ -Fragments zunehmen. (Der prozentuale Anteil von $^{54}\text{Fe}^+$ ist so gering, dass sich die Änderungen kaum bemerkbar machen.) Mit Hilfe dieser Messreihe ist es auch möglich, eine Quantifizierung der aus $\mathbf{39}/^{54}\text{Fe}^+$ und $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ stammenden H_2 -Anteile (H_2^{39} und H_2^{42}) vorzunehmen und somit das Spektrum des reinen $\mathbf{42}/\text{Fe}^+$ zu berechnen: Die Intensität des gemessenen H_2 -Verlustes (H_2)

entspricht der Summe der H₂-Verluste aus **39**/⁵⁴Fe⁺ (H₂³⁹) und **42**/Fe⁺ (H₂⁴²) (s. Gleichung 3-1).

Gleichung 3-1:
$$H_2 = H_2^{39} + H_2^{42}$$

Multipliziert man Gleichung 3-1 mit dem Kehrwert der Intensität von Acetylen (1/A) erhält man nach Erweitern des Terms (H₂³⁹/A) mit der Intensität von CO (CO) die Geradengleichung 3-2:

Gleichung 3-2:
$$\frac{H_2}{A} = \frac{H_2^{39}}{CO} \cdot \frac{CO}{A} + \frac{H_2^{42}}{A}$$

Durch Auftragung des Intensitätsverhältnisses H₂/A über CO/A kann aus dem Achsenabschnitt das gesuchte Verhältnis H₂⁴²/A bestimmt werden. Aus den in Tabelle 3-7 dargestellten Intensitäten ergibt sich für diese Auftragung eine Gerade mit dem Korrelationskoeffizienten R² = 0.9998 und dem Achsenabschnitt (H₂⁴²/A) = 0.26, woraus sich für den Zerfall von **42**/Fe⁺ ein Verhältnis von H₂- zu Acetylen-Verlust von 21 zu 79 ergibt. Die Steigung der Geraden gibt außerdem das Verhältnis von H₂³⁹/CO = 0.44, welches mit dem experimentell bestimmten Verhältnis für **39**/⁵⁴Fe⁺ von 26:73 in etwa übereinstimmt.

Nachdem das Spektrum von **42**/Fe⁺ aus den Überlagerungen herausgefiltert werden konnte (Tabelle 3-8), soll nun dessen Bedeutung für den Mechanismus der Reaktion von Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺ (**30**/Fe⁺) zu Naphthalin/Fe⁺ (**29**/Fe⁺) erörtert werden. **42**/Fe⁺ zeigt genauso wie **30**/Fe⁺ die Verluste von H₂ und Acetylen, jedoch sind die Intensitätsverhältnisse für beide Komplexe verschieden: Das Verhältnis von H₂- zu Acetylen-Verlust hat sich von 2:1 für **30**/Fe⁺ zu 1:4 für **42**/Fe⁺ umgedreht. Wenn **42**/Fe⁺ ein Intermediat auf dem Reaktionspfad **30**/Fe⁺ → **29**/Fe⁺ wäre, sollte erwartet werden, dass Struktur **42**/Fe⁺ weniger Acetylen verliert als **30**/Fe⁺, da **30**/Fe⁺ sowohl aus seiner anfänglichen Struktur als auch nach der 1,6a-Insertion zu **42**/Fe⁺ den Acetylenliganden abspalten kann. Dagegen ist **42**/Fe⁺ bereits einen Schritt weiter auf dem Reaktionsweg fortgeschritten und durchläuft so eine Struktur weniger, aus der Acetylen abgespalten werden kann. Da jedoch der Acetylenverlust aus Struktur **42**/Fe⁺ stark favorisiert ist, kann gefolgert werden, dass die 1,6a-Insertion des Fe⁺ in das Benzocyclobutengerüst von **30**/Fe⁺ bei der Bildung von **29**/Fe⁺ kaum eine oder keine Rolle spielt. Wie bereits oben erläutert, zeigt hingegen der aus 2-Indanon

erzeugte Komplex **27**/Fe⁺ einen starken H₂-Verlust (H₂ : Acetylen = 4 : 1), woraus auf eine anfängliche 1,2-Insertion von Fe⁺ geschlossen werden kann.

Zur weiteren Überprüfung der Ergebnisse wurden Experimente am FT-ICR-MS durchgeführt. Zur Erzeugung von **27**/Fe⁺ in der Zelle des ICRs wurde Fe⁺ mit 2-Indanon umgesetzt. Als Hauptprodukt entstand das gewünschte Produkt [C₈H₈Fe]⁺, welches isoliert und mit frisch erzeugtem Acetylen weiter umgesetzt wurde. Die Reaktion von [C₈H₈Fe]⁺ mit C₂H₂ verlief ohne Nebenreaktionen zu [C₁₀H₈Fe]⁺ + H₂. Das CID-Experiment des Produktes [C₁₀H₈Fe]⁺ zeigte als Hauptprodukte die Bildung von Fe⁺ + C₁₀H₈ (100%) und von Fe + C₁₀H₈⁺ (20%). Alle diese Ergebnisse sind in Einklang mit dem postulierten Mechanismus: Fe⁺ inseriert unter Feisetzung von CO in die 1,2-Bindung des Indanons und bildet C₈H₈Fe⁺, einen 2-Metallaindan- bzw. *o*-Benzochinodimethan-Komplex. Die Umsetzung dieses Komplexes mit Acetylen führt unter Wasserstoffeliminierung zu 100% zur Bildung von [C₁₀H₈Fe]⁺, **29**/Fe⁺. Die Bildung von **29**/Fe⁺ als Produktkomplex wird durch das CID, in dem C₁₀H₈⁺ als kompletter Ligand auftritt, bestätigt. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse der Umsetzung von 1-Indanon am FT-ICR-MS. Zum einen ist die Bildung von [C₈H₈Fe]⁺ aus Fe⁺ und 1-Indanon nur sehr uneffektiv, und zum anderen reagiert der isolierte [C₈H₈Fe]⁺-Komplex nicht mit dem zugepulsten Acetylen, sondern nur mit Indanon und Sauerstoff aus dem Hintergrund. Diese Ergebnisse zeigen, dass ein 1-Metallaindankomplex bei der Reaktion **30**/Fe⁺ → **29**/Fe⁺ nicht beteiligt ist. Vergleicht man die Reaktionen der aus den Indanonen erzeugten [C₈H₈Fe]⁺-Komplexe mit dem aus Benzocyclobuten hergestellten [C₈H₈Fe]⁺, so zeigt sich, dass die Reaktivität des aus 2-Indanon erzeugten [C₈H₈Fe]⁺ mit Acetylen gegenüber der des aus Benzocyclobuten erzeugten noch erhöht ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Insertion von Fe⁺ in das Benzocyclobuten mit einer Barriere behaftet ist, die für den Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist.

3.2.4 Zusammenfassung

Der Komplex Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺ reagiert unter Wasserstoffeliminierung zu Naphthalin/Fe⁺. Die mechanistische Untersuchung dieser Reaktion scheiterte anfangs an den unzulänglichen Möglichkeiten, regioisomere Produkte mit massenspektrometrischen Methoden zu unterscheiden. Wenn diese Unterscheidung der Produkte durch speziell zu diesem Zwecke gewählte Substituenten möglich war, verhinderte der Einfluss eben dieser Substituenten den Ablauf der [4+2]-Cycloaddition. Dabei bestätigten sich die Ergebnisse der

in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Studien des Einflusses von Substituenten auch an dem hier untersuchten System: Die Einführung von Hydroxysubstituenten in 1,2-Position am Benzocyclobuten (aus der eine 1,4-Stellung am Dien folgt) wirkt sich störend auf die [4+2]-Cycloaddition aus, während eine Methylgruppe am Alkin zu dem vorausgesagten Methylnaphthalin/ Fe^+ -Produkt führt. Die Untersuchungen der Indanon/Acetylen/ Fe^+ -Komplexe erlauben nähere Einblicke in den Mechanismus der Reaktion von Benzocyclobuten/Acetylen/ Fe^+ , die wie folgt zusammengefasst werden können: Im ersten Schritt, der gleichzeitig geschwindigkeitsbestimmend ist, insertiert das Metall im Benzocyclobuten/Acetylen/ Fe^+ -Komplex in die 1,2-Bindung des Benzocyclobutens, um einen *o*-Benzochinodimethan/Acetylen/ Fe^+ -Komplex zu bilden. Dieser reagiert durch Fe^+ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition zu 1,4-Dihydronaphthalin/ Fe^+ , welches zum überwiegenden Teil durch eine 1,4-Eliminierung von molekularem Wasserstoff zu dem Produkt Naphthalin/ Fe^+ reagiert. Ein kleinerer Anteil 1,4-Dihydronaphthalin/ Fe^+ lagert in das thermodynamisch stabilere 1,2-Dihydronaphthalin/ Fe^+ um, welches ebenfalls unter Wasserstoffverlust Naphthalin/ Fe^+ bildet. Die Beteiligung eines Mechanismus, der über eine 1,6a-Insertion des Fe^+ in das Benzocyclobutengerüst verläuft, kann nach den vorliegenden Befunden ausgeschlossen werden.

4 Bindungsdissoziationsenergien von Aren-Metall-Komplexen*

Seit der ersten dokumentierten, aber damals noch unerkannten Synthese von Bisbenzol-Chrom-Komplexen 1919^[67] und der ersten gezielten Darstellung dieses Komplexes durch E. O. Fischer und Z. Hafner 1955^[68] wurden Aren-Metall-Komplexe mit vielfältigen experimentellen und theoretischen Methoden intensiv untersucht.^[69] Grundlegend für das Verständnis der Bindungseigenschaften von Aren-Metall-Komplexen ist die Kenntnis der thermochemischen Daten, insbesondere der Dissoziationsenergien der Bindung des aromatischen Liganden zum Metall. Wie schon für die Untersuchung von metallvermittelten Reaktionen (Kapitel 3) dargelegt, stellt auch hier die Gasphase für die Bestimmung der intrinsischen Metall-Ligand-Wechselwirkungen eine ideale Umgebung dar, da keinerlei Gegenionen, Aggregate, Lösungsmittel oder andere störende Einflüsse auftreten. Eine Vielzahl an Experimenten zur Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von kationischen Benzol-Metall-Komplexen wurde daher mit massenspektrometrischen Methoden, wie kollisionsinduzierter Dissoziation,^[70] Photodissoziation,^[71] Gleichgewichtsreaktionen^[72] und *radiative association kinetics*,^[72,73] durchgeführt. In Kombination mit theoretischen Berechnungen^[74] haben diese Studien gezeigt, dass die BDEn von M^+ /Benzol für die späten Übergangsmetalle in der Größenordnung von 40 – 60 kcal/mol liegen. Dass die Stärke dieser Bindungen sehr groß ist, wird deutlich, wenn man sie mit den Bindungsstärken der gleichen Übergangsmetalle zu H_2O -Liganden vergleicht, die etwa 30 – 40 kcal/mol betragen.^[75] Diese starken Aren-Metall-Bindungsenergien spiegeln sich auch in Experimenten der kondensierten Phase wider. Beispielsweise können Metallionen aus einer wässrigen Lösung durch Verwendung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen, die aromatische Substituenten tragen, extrahiert werden.^[76] In ähnlicher Weise nutzen teilweise Proteine in wässriger Lösung Aren-Kation-Wechselwirkungen, um ihre reaktiven Zentren zu stabilisieren oder um ihre kationischen Substrate zu binden.^[77]

* Teile aus diesem Kapitel sind bereits veröffentlicht in:
K. Schroeter, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 565.

Im Hinblick auf die in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchungen zur Bildung von Aromat-Metall-Komplexen durch metallvermittelte [4+2]-Cycloadditionen ist das Verständnis von Metall-Aren-Bindungen von besonderem Interesse. Insbesondere kann der Einfluss von Substituenten auf die Cycloaddition und Eliminierung zu Aromat-M⁺-Komplexen erst dann besser beurteilt werden, wenn auch der Einfluss der Substituenten auf die Produktkomplexe bekannt ist. Ferner spielen thermochemische Aspekte beispielsweise bei der Produktverteilung zwischen zwei verschiedenen M⁺/Aren-Komplexen, die über konkurrierende Reaktionskanäle gebildet werden, eine Rolle. In diesem Kapitel werden nun systematische Untersuchungen zu Aromat-Metall-Bindungsdissoziationsenergien und dem Einfluss von Substituenten, Heteroatomen, kondensierten Ringen und Deuteriummarkierungen vorgestellt. Es wurden durchgängig Differenzen von Bindungsdissoziationsenergien (Δ BDEn) von zwei verschiedenen Liganden zu dem gleichen Übergangsmetallion bestimmt. Eine Einführung in die dazu verwendete kinetische Methode ist in Kapitel 2.2 beschrieben; für detaillierten Darstellungen sei auf die Literatur verwiesen.^[12] Die aufgeführten absoluten BDEn wurden mit Hilfe von Ankerpunkten, den jeweils aus der Literatur bekannten^[70] BDE(Benzol-M⁺) für M = Cr, Fe, Co, bestimmt.

4.1 Methylsubstituierte Aromaten

Ein Überblick über die hier bestimmten BDE-Differenzen von verschiedenen substituierten Aromat-M⁺-Komplexen (M = Cr, Fe, Co) ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Zuerst wird der Effekt von Methylgruppen auf die BDE(Aromat-M⁺) betrachtet. Fügt man dem aromatischen Ring von Benzol eine Methylgruppe hinzu, wird die Bindungsdissoziationsenergie um einen bestimmten Betrag erhöht. Für M = Cr beträgt Δ BDE(Toluol/Benzol) = 2.0 kcal/mol, was mit den von Dunbar und Mitarbeitern erzielten Ergebnissen gut übereinstimmt.^[73a] Etwas größere Differenzen werden für M = Fe (2.2 kcal/mol) und M = Co (2.3 kcal/mol) gefunden. In der Abbildung 4-1 werden stellvertretend für die verschiedenen Xylole die Ergebnisse für die *ortho*-Isomere dargestellt. Die Untersuchung der isomeren Xylol-Komplexe wird später diskutiert, da hier zuerst der allgemeine Trend dargestellt werden soll. Nicht überraschend bildet *o*-Xylol eine stärkere Bindung zu M⁺ als Toluol, obwohl der Effekt der zweiten Methylgruppe weniger stark ausgeprägt ist als derjenige der ersten. So beträgt Δ BDE(*o*-Xylol/Toluol) = 1.7 kcal/mol für M = Cr^[73a] und 1.8 kcal/mol für M = Fe, Co. Ein dritter Methylsubstituent erhöht die BDE im Vergleich zur BDE(*o*-Xylol-M⁺) um weitere 1.6

kcal/mol für $M = \text{Cr}$ und Co und um 1.7 kcal/mol für $M = \text{Fe}$. Ähnlich wie bei den Xylolisomeren wird hier die Bindungsenergie von 1,3,5-Trimethylbenzol stellvertretend für die Trimethylbenzole behandelt. Die höher methylierten Komplexe folgen den für die niedriger substituierten Aromaten beschriebenen Trends. Die Ergebnisse für Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol können aus Abbildung 4-1 entnommen werden. Demnach ist der komplett methylierte Aromat, das Hexamethylbenzol, in dieser Reihe der am stärksten gebundene Ligand. Bemerkenswert ist, dass sich die absolute BDE(Hexamethylbenzol- Co^+) von 70.9 ± 3.0 kcal/mol (s. Tabelle 4-1) schon in der Größenordnung kovalenter Bindungen bewegt.^[78] Das Ergebnis der Untersuchung methylierter Aromaten kann qualitativ wie folgt zusammengefasst werden: Die BDE(Aromat- M^+) steigt mit zunehmender Anzahl an Methylsubstituenten. Dies kann auf die elektronenschiebenden Eigenschaften der Methylgruppen zurückgeführt werden, welche die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem neutralen aromatischen Liganden erhöhen. Die Tatsache, dass die Änderung der Bindungsenergien pro Methylgruppe von ≥ 2 kcal/mol für die erste Methylgruppe auf ca. 1 kcal/mol für die sechste Methylgruppe sinkt, lässt auf einen in erster Linie elektrostatischen Effekt schließen. Diese Erklärung wird von den Ergebnissen für Ethylbenzol unterstützt. Da eine Ethylgruppe ein stärkerer Elektronendonator ist als eine Methylgruppe, sollte Ethylbenzol stärkere Bindungen zu M^+ ausbilden als Toluol. Tatsächlich wird dies für alle drei untersuchten Metalle beobachtet. Weil Nebenreaktionen den direkten Vergleich der beiden Liganden in einem gemischten Ethylbenzol/Toluol-Komplex verhindern, wurde der konkurrierende Verlust von Benzol und Ethylbenzol untersucht. Die BDE(Ethylbenzol- M^+) ist um 2.9 kcal/mol für $M = \text{Cr}$, um 3.3 kcal/mol für $M = \text{Fe}$ und um 3.1 kcal/mol für $M = \text{Co}$ höher als BDE(Benzol- M^+). Wie erwartet liegen diese Werte zwischen denen von Toluol und *o*-Xylol. Zusätzlich sei bemerkt, dass der Einfluss der Methyl- bzw. Alkylgruppe auf die Bindungsdissoziationsenergie auch abhängig vom Metallkation ist. Die stärksten Effekte werden für $M = \text{Co}$ beobachtet, wohingegen die Unterschiede für $M = \text{Fe}$ und $M = \text{Cr}$ etwas geringer sind. So ist z. B. $\Delta\text{BDE}(\text{Hexamethylbenzol/Pentamethylbenzol})$ für Co^+ 1.2 kcal/mol und für Cr^+ 0.8 kcal/mol. Diese Beobachtung deckt sich mit den bekannten absoluten BDEn, welche 61.1 ± 2.5 kcal/mol, 49.6 ± 2.3 kcal/mol und 40.6 ± 2.3 für die entsprechenden Co^+ -, Fe^+ - und Cr^+ -Benzol-Komplexe betragen.^[70]

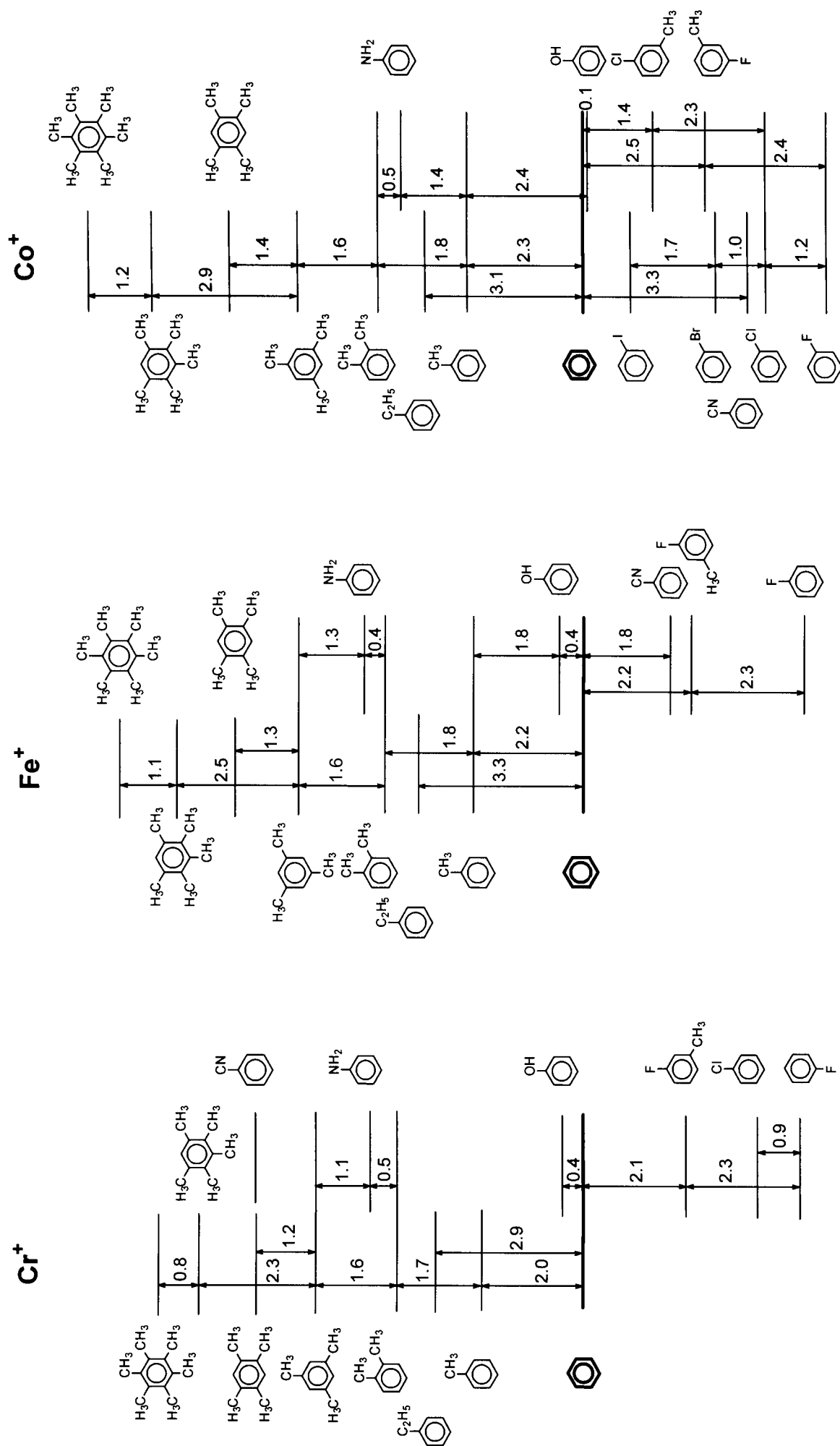


Abbildung 4-1: Relative Bindungsdissoziationsenergien von Aren/ M^+ -Komplexen in kcal/mol.

Tabelle 4-1: Absolute Bindungsdissoziationsenergien methylsubstituierter Aromat/M⁺-Komplexe.^[78]

Ligand	BDE in kcal/mol		
	Cr ⁺	Fe ⁺	Co ⁺
Benzol	40.6 ± 2.3	49.6 ± 2.3	61.1 ± 2.5
Toluol	42.6 ± 2.4	51.8 ± 2.4	63.4 ± 2.6
Ethylbenzol	43.5 ± 2.4	52.9 ± 2.4	64.2 ± 2.6
<i>o</i> -Xylol	44.3 ± 2.5	53.6 ± 2.5	65.2 ± 2.7
<i>m</i> -Xylol	44.3 ± 2.5	53.9 ± 2.5	65.3 ± 2.7
<i>p</i> -Xylol	44.3 ± 2.5	53.8 ± 2.5	65.3 ± 2.7
Mesitylen	45.9 ± 2.6	55.2 ± 2.6	66.8 ± 2.8
1,2,4-Trimethylbenzol	45.7 ± 2.6	55.3 ± 2.6	66.9 ± 2.8
Durol	47.1 ± 2.7	56.6 ± 2.7	68.2 ± 2.9
Pentamethylbenzol	48.2 ± 2.7	57.8 ± 2.7	69.7 ± 2.9
Hexamethylbenzol	49.0 ± 2.8	58.9 ± 2.8	70.9 ± 3.0

Zum Studium des Einflusses der Regiochemie auf die Metall-Aren-Bindungsenergien wurden exemplarisch die verschiedenen Xylolisomere mit Fe- und Co-Kationen untersucht, da für diese innerhalb der Reihe der methylsubstituierten Aromaten die größten Bindungsenergieunterschiede gefunden wurden (siehe oben) und so auch für die verschiedenen Isomere die größten absoluten Differenzen zu erwarten sind. Ein prinzipielles Problem der Messmethode bei der BDE-Bestimmung von Isomeren besteht darin, dass ΔBDE nicht direkt zwischen zwei isomeren Komplexen gemessen werden kann, da Moleküle mit identischer Masse nicht unterschieden werden können. Folglich wurde die BDE der verschiedenen Isomere jeweils gegen zwei Referenzsubstanzen, Toluol und 1,3,5-Trimethylbenzol, bestimmt. Problematisch ist bei dieser Methode jedoch, dass die Unterschiede der BDEn zwischen den Isomeren gegenüber der gemessenen Differenz von Toluol bzw. 1,3,5-Trimethylbenzol zu dem entsprechenden Xylolisomer sehr klein sind. So beträgt für Fe⁺ $\Delta BDE(\text{Toluol/Xylol})$ 1.8 kcal/mol für das *ortho*-Isomer bzw. entsprechend 2.1 und 2.0 kcal/mol für die *meta*- und *para*-Isomere (s. Tabelle 4-2). Das *ortho*-Isomer ist nach diesen Ergebnissen geringfügig schwächer gebunden als die beiden anderen Isomere. Die Unterschiede zwischen den Isomeren liegen jedoch im Bereich des Fehlers des Messverfahrens, der für jede einzelne Messung bei den hier bestimmten Differenzen um 2 kcal/mol bei ± 0.1 kcal/mol liegt.^[78] Die Werte der Vergleichsmessung für Fe⁺ $\Delta BDE(\text{Xylol/1,3,5-Trimethylbenzol})$ bestätigen die Tendenz, dass das *ortho*-Isomer etwas schwächer gebunden ist,

wenn auch diese Differenzen im Rahmen der Fehler liegen. So beträgt $\Delta\text{BDE}(o\text{-Xylol}/1,3,5\text{-Trimethylbenzol})$ 1.6 kcal/mol, wohingegen das *meta*- bzw. *para*-Isomer um nur 1.5 bzw. 1.4 kcal/mol schwächer gebunden ist als 1,3,5-Trimethylbenzol. Für die Co^+ -Komplexe liegen die Bindungsenergien der verschiedenen Isomere noch näher beieinander, so dass von der Tendenz des schwächer gebundenen *ortho*-Isomers kaum noch gesprochen werden kann (s. Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: ΔBDE in kcal/mol zwischen den verschiedenen Isomeren der Xylol/ M^+ -Komplexe und Toluol/ M^+ bzw. 1,3,5-Trimethylbenzol/ M^+ ; ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$).

Liganden	ΔBDE in kcal/mol					
	Fe^+			Co^+		
	Xylol-Isomer			Xylol-Isomer		
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
Toluol/Xylol	1.8	2.1	2.0	1.8	1.9	1.9
Xylol/1,3,5-Trimethylbenzol	1.6	1.5	1.4	1.6	1.5	1.6

4.2 Heteroatomsubstituierte Aromaten

Die systematische Untersuchung heteroatomsubstituierter Aromaten (s. Tabelle 4-3) wird durch störende Reaktionen stark eingeschränkt, die ihrerseits eine zuverlässige Interpretation der mit der kinetischen Methode erzielten Ergebnisse verhindern.^[12] So zeigt z. B. das MI-Spektrum von $(\text{Benzol}/\text{C}_6\text{H}_5\text{X})\text{M}^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kaum Verlust des intakten Liganden. Der Hauptprozess ist die Eliminierung von HX , welche mit einer Kupplung der beiden Liganden einhergeht.^[79] Nur für $\text{X} = \text{F}$ ist diese Reaktion zu vernachlässigen, jedoch senkt der Fluor-substituent die Bindungsenergie gegenüber Benzol so drastisch, dass ΔBDE nicht aus dem direkten Vergleich bestimmt werden kann.^[80] Wie oben gezeigt wurde, erhöhen Methyl-substituenten die Bindungsdissoziationsenergien, so dass erwartet werden kann, dass Fluor-toluol die Lücke zwischen Benzol und Fluorbenzol schließt. Prinzipiell ist es möglich, dass die verschiedenen Regioisomere von Fluortoluol unterschiedliche BDEn aufweisen. Die Ergebnisse für alle drei untersuchten Metallkationen deuten darauf hin, dass *o*-Fluortoluol der am stärksten gebundene Ligand ist. Die unabhängige Bestimmung der BDEn der drei Fluor-toluole sowohl gegen Benzol als auch gegen Fluorbenzol zeigt jedoch, dass die Differenzen

der BDEn der verschiedenen Isomere in der Größenordnung des experimentellen Fehlers liegen, wie auch schon für die Xylol-Isomere in Kapitel 4.1 gezeigt wurde. Im Durchschnitt sind die Fluortoluole um 2.4 kcal/mol stärker gebunden als die Fluorbenzole für $M = \text{Cr}$ und Co und um 2.6 kcal/mol für $M = \text{Fe}$. Gleichzeitig sind sie um 2.0 kcal/mol ($M = \text{Cr}, \text{Fe}$) und 2.4 kcal/mol ($M = \text{Co}$) schwächer gebunden als Benzol. Der gesamte Effekt der Fluorsubstitution beläuft sich also auf eine Schwächung der $\text{BDE}(\text{Benzol-M}^+)$ um ca. 4.5 kcal/mol, leicht variierend in Abhängigkeit vom Metall. Der Vergleich von Fluorbenzol und Chlorbenzol für $M = \text{Cr}$ ergibt, dass Letzteres um 0.9 kcal/mol stärker gebunden ist. Für $M = \text{Fe}$ kann auf Grund von störenden Reaktionen die BDE von Chlorbenzol nicht bestimmt werden; Gleiches gilt für die brom- und iodsubstituierten Verbindungen mit $M = \text{Cr}$ und Fe . Für $M = \text{Co}$ lässt sich die gesamte Reihe der monohalogenierten Aromaten untersuchen, da hier der Verlust von Halogenwasserstoff nur eine geringe Nebenreaktion darstellt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Chlorbenzol bindet um 1.2 kcal/mol stärker als Fluorbenzol, Brombenzol fügt weitere 1.0 kcal/mol hinzu und Iodbenzol ist mit einer weiteren Erhöhung von 1.7 kcal/mol am stärksten gebunden. Dennoch sind alle Halogenbenzole schwächer an Co^+ gebunden als Benzol selbst. Der Vergleich von Chlorbenzol und Chlortoluol zeigt wiederum, dass für Aren/ Co^+ -Komplexe eine einzelne Methylsubstitution die BDE um 2.3 kcal/mol steigert.^[81] Genauso wie bei den Methylsubstituenten können die systematischen BDE-Änderungen von Fluorbenzol zu Iodbenzol mit elektrostatischen Effekten erklärt werden. Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Benzolliganden durch ein elektronenziehendes Halogenatom, wird die Elektronendichte am Ring reduziert und folglich die $\text{BDE}(\text{Aren-M}^+)$ herabgesetzt. Fluor, das Element mit der höchsten Elektronegativität, verursacht offensichtlich den größten Effekt auf die BDE. Mit abnehmender Elektronegativität der Halogene wird die BDE des entsprechenden Aren/ M^+ -Komplexes größer. In Analogie zur Halogensubstitution sollte die Cyanogruppe als Pseudohalogen ein ähnliches Verhalten zeigen. Tatsächlich ist die $\text{BDE}(\text{Benzonitril-M}^+)$ gegenüber der von (Benzol-M^+) um 1.8 kcal/mol für $M = \text{Fe}$ und um 3.3 kcal/mol für $M = \text{Co}$ abgesenkt. Ein unerwartetes Resultat ergibt sich jedoch für $M = \text{Cr}$, das mit Benzonitril einen deutlich stärker gebundenen Komplex bildet als mit der Vergleichssubstanz Benzol. Wahrscheinlich bildet Cr^+ keinen π -Komplex mit dem aromatischen Ring des Benzonitrils, sondern ist eher an die freien Elektronenpaare der polaren Cyanogruppe gebunden. Zur Bestätigung dieser Theorie wurde Acetonitril als einfachster Vertreter der organischen Nitrile untersucht. In Übereinstimmung mit dem oben gezogenen Schluss übersteigt die $\text{BDE}(\text{Acetonitril-Cr}^+)$ die

BDE(Benzol-Cr⁺) um ca. 3.0 kcal/mol, was das ungewöhnliche Verhalten der BDE(Benzonitril-Cr⁺) innerhalb der Aren-Cr⁺-Reihe erklären kann. Im Gegensatz zu den halogenierten Arenen und Benzonitril ist die BDE(Phenol-M⁺) fast gleich der BDE(Benzol-M⁺). Für M = Cr und Fe bindet Phenol um 0.4 kcal/mol stärker als Benzol, für M = Cr ist Phenol um 0.1 kcal/mol schwächer gebunden. Offensichtlich wird die Elektronegativität der Hydroxygruppe durch Wechselwirkungen des aromatischen π -Systems mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms aufgehoben. Folglich hat der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxygruppe so gut wie keinen Effekt auf die Bindungsenergie des Aren-M⁺-Komplexes. Die Substitution durch eine Aminogruppe jedoch erhöht die BDE der entsprechenden Aren-M⁺-Bindung. Im Fall von Cr⁺ und Fe⁺ ist Anilin sogar um 0.5 kcal/mol bzw. 0.4 kcal/mol stärker gebunden als *o*-Xylol. Genau wie $\Delta\text{BDE}(\text{Phenol/Benzol})$ ist für Co⁺ $\Delta\text{BDE}(\text{Anilin/Benzol})$ geringer als für die anderen Metalle, aber trotzdem bindet Anilin immer noch um 1.4 kcal/mol stärker als Toluol. Der Gesamteffekt durch den Ersatz eines Wasserstoffs mit einer Aminogruppe beträgt so 3.7 – 4.4 kcal/mol.

Tabelle 4-3: Absolute Bindungsdissoziationsenergien heteroatoms substituierter Aromat/M⁺-Komplexe.

Ligand	BDE in kcal/mol		
	Cr ⁺	Fe ⁺	Co ⁺
Phenol	41.0 ± 2.5	50.0 ± 2.5	61.0 ± 2.7
Fluorbenzol	36.2 ± 2.7	45.1 ± 2.7	56.2 ± 2.9
Chlorbenzol	37.1 ± 2.9	a)	57.4 ± 2.9
Brombenzol	a)	a)	58.4 ± 3.1
Iodbenzol	a)	a)	60.1 ± 3.3
<i>o</i> -Fluortoluol	38.8 ± 2.5	47.8 ± 2.5	58.8 ± 2.7
<i>m</i> -Fluortoluol	38.5 ± 2.5	47.4 ± 2.5	58.6 ± 2.7
<i>p</i> -Fluortoluol	38.5 ± 2.5	47.7 ± 2.5	58.6 ± 2.7
<i>o</i> -Chlortoluol	a)	a)	59.7 ± 2.7
<i>m</i> -Chlortoluol	a)	a)	59.6 ± 2.7
<i>p</i> -Chlortoluol	a)	a)	59.6 ± 2.7
Anilin	44.8 ± 2.9	54.0 ± 2.9	64.8 ± 2.9
Benzonitril	47.0 ± 3.2	47.8 ± 2.5	57.8 ± 2.7

a) BDE konnte auf Grund von Nebenreaktionen nicht bestimmt werden.

4.3 Heteroaromaten

Zum Studium von heteroaromatischen Systemen wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit zum sechsgliedrigen Benzolsystem die Bindungsdissoziationsenergie von Pyridin und seinen Derivaten untersucht. Die stellvertretend bestimmten BDEn von methylsubstituierten Pyridinen mit Fe^+ sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Der Vergleich der verschiedenen substituierten Pyridine untereinander zeigt einen ähnlichen Trend wie für die methylsubstituierten Benzole. Die Addition einer Methylgruppe zum Pyridingrundgerüst erhöht die BDE für 4-Picolin um 2.4 kcal/mol. Diese Tendenz setzt sich mit weiteren Methylsubstitutionen fort: 2,6-Lutidin ist um 0.9 kcal/mol stärker gebunden als 4-Picolin und 2,4,6-Collidin wiederum um 1.8 kcal/mol stärker als 2,6-Lutidin. Auch hier können die mit zunehmender Substitution steigenden BDEn auf die elektronenschiebenden Effekte der Methylgruppen und die damit erhöhten Elektronendichten am Aromaten zurückgeführt werden. Im Unterschied zur Methylsubstitution von Benzol nimmt hier der Betrag von ΔBDE für die Addition je Methylgruppe nicht mit zunehmender Anzahl der Methylgruppen am Aromaten gleichmäßig ab, sondern ist zusätzlich abhängig von der Position der Substituenten. Die Bindungsenergien der verschiedenen Regioisomere von Lutidin wurden von Cooks und Mitarbeitern bereits untersucht.^[82] Vergleicht man ΔBDE der verschiedenen Lutidinisomere, so können diese in zwei Gruppen eingeteilt werden: Für die Isomere, die in *para*-Position substituiert sind (3,4-Lutidin, 2,4-Lutidin), beträgt die Erhöhung der BDE für die zweite Methylgruppe ($\Delta\text{BDE}(\text{d}_3\text{-4-Picolin/Lutidin})$) 60% von der Erhöhung der BDE für die erste Methylgruppe ($\Delta\text{BDE}(\text{Pyridin/d}_3\text{-4-Picolin})$). Alle anderen Lutidinisomere, die ausschließlich in *ortho*- und/oder *meta*-Position substituiert sind (3,5-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,3-Lutidin, 2,6-Lutidin) erhöhen die BDE nur um 40% gegenüber der ersten Methylsubstitution. Der starke Einfluss der *para*-Substitution kann durch die Stabilisierung der mesomeren Grenzstruktur mit der positiven Ladung in *para*-Stellung durch die elektronenschiebende Methylgruppe erklärt werden. In gleicher Weise müsste sich dann jedoch auch die Substitution in *ortho*-Position auswirken, da die positive Ladung auch in *ortho*-Stellung bevorzugt stabilisiert wird. Hier kommt zusätzlich ein gegenläufiger Effekt zum Tragen: Wenn das Fe^+ -Ion nicht zentral über dem aromatischen Ring koordiniert ist, sondern entweder ganz oder teilweise am Stickstoffatom sitzt, so wirkt sich die *ortho*-Substitution als sterische Hinderung für die Metallkoordination aus. Offensichtlich heben sich die beiden Effekte der *ortho*-Substitution

gerade gegenseitig auf, so dass kein Unterschied in der BDE für die Methylsubstitution in *ortho*- und *meta*-Position besteht. Der Vergleich von $\text{BDE}(\text{Benzol-Fe}^+)$ mit $\text{BDE}(\text{Pyridin-Fe}^+)$ zeigt, dass das Heteroatom im Ring die Bindungsenergie nur leicht um 0.2 kcal/mol absenkt. Bedenkt man, dass der Stickstoff im Pyridingerüst stark elektronenziehende Eigenschaften besitzt und die Elektronendichte im Ring herabsetzt, sollte die Bindungsdissoziationsenergie ähnlich wie bei den Halogenbenzolen um einige kcal/mol abgesenkt werden. Dies ist auch in Analogie zum Verhalten von Pyridin und Halogenbenzolen bei der elektrophilen Substitution an Aromaten zu erwarten. Der Befund, dass die $\text{BDE}(\text{Benzol-Fe}^+)$ und die $\text{BDE}(\text{Pyridin-Fe}^+)$ praktisch identisch sind, deutet daher auch darauf hin, dass das Metallion nicht η^6 -symmetrisch am aromatischen Ring koordiniert ist, sondern näher an das Stickstoffatom gebunden ist. Dies erscheint durchaus plausibel, wenn man von einer größtenteils elektrostatisch bestimmten Bindung ausgeht, da am Stickstoffatom eine negative Partialladung und an den Kohlenstoffatomen positive Partialladungen lokalisiert sein sollten. Die geringe Absenkung der BDE des Heteroaromaten gegenüber dem reinen Kohlenstoffgerüst bestätigt sich auch bei den Methylsubstitutionen, bei denen im direkten Vergleich die $\text{BDEn}(\text{Pyridinderivate-Fe}^+)$ gegenüber den $\text{BDEn}(\text{Benzolderivate-Fe}^+)$ um 0.2 – 0.5 kcal/mol niedriger liegen. Zum Vergleich wurden die BDEn der gemischten Komplexe, der methylierten Benzole und Pyridine bestimmt (s. Abbildung 4-2). Im Rahmen des Fehlers^[78] sind diese mit denen der $\text{BDEn}(\text{Pyridinderivate-Fe}^+)$ und der $\text{BDEn}(\text{Benzolderivat-Fe}^+)$ konsistent. Die mit Hilfe des Ankerpunktes Benzol berechneten absoluten Bindungsenergien sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

Tabelle 4-4: Absolute Bindungsdissoziationsenergien der Pyridin/ Fe^+ -Komplexe.

Ligand	BDE in kcal/mol
Pyridin	49.4 ± 2.4
d ₃ -4-Picolin	51.6 ± 2.5
2,6-Lutidin	52.5 ± 2.6
2,4,6-Collidin	54.3 ± 2.7

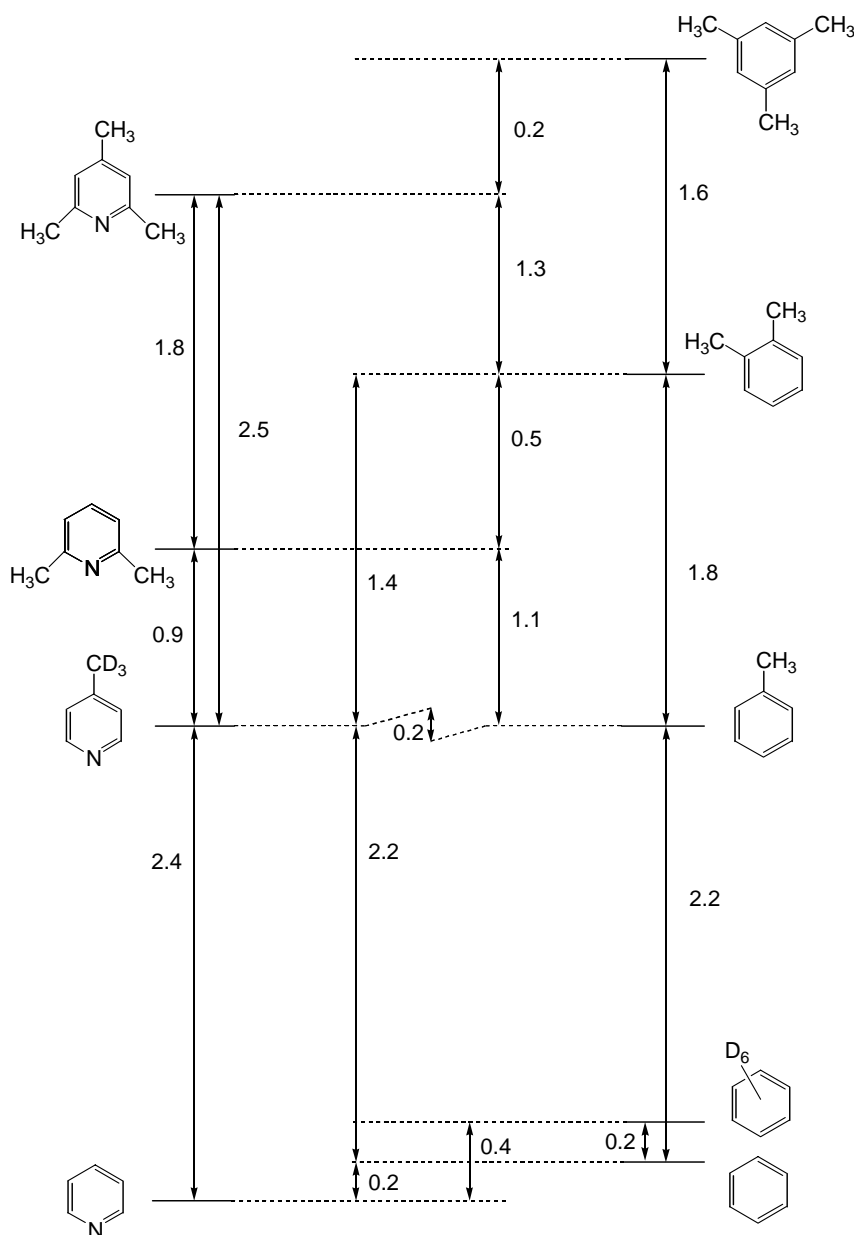


Abbildung 4-2: Relative Bindungsdissoziationsenergien von Pyridinderivat/Fe⁺-Komplexen im Vergleich zu Benzolderivat/Fe⁺-Komplexen in kcal/mol.

Da ein Teil der hier aufgeführten Fe⁺/Pyridin-BDEn auch von Cooks und Mitarbeitern untersucht wurden, erfolgt an dieser Stelle ein Vergleich der Resultate.^[83] Zuerst fällt auf, dass die amerikanische Arbeitsgruppe die Bindungsdissoziationsenergie von Pyridin-Fe⁺ um 0.4 kcal/mol stärker als die von Benzol-Fe⁺ angibt, was im Widerspruch zu den hier beschriebenen Ergebnissen steht. Dieses Resultat wurde jedoch nicht durch eine direkte Messung von $\Delta BDE(\text{Benzol/Pyridin})$ bestimmt, sondern aus zwei Messungen von $\Delta BDE(\text{Benzol/d}_3\text{-4-Picolin})$ und $\Delta BDE(\text{Pyridin/d}_3\text{-4-Picolin})$ errechnet, da an dem

verwendeten Gerät die Quadrupolsektoren keine Massendetektion von $\Delta m/z = 1$ erlaubten, was aber für die direkte Unterscheidung von Benzol/ Fe^+ und Pyridin/ Fe^+ notwendig ist. Die indirekte Messung ist insofern problematisch, dass a) der Fehler der Messung mit der größeren Differenz zunimmt und b) sich die Fehler der Einzelmessungen addieren (vergl. Kapitel 4.1). Dagegen ist die hier angewendete direkte Messung von $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol/Pyridin})$ vorteilhafter, da sie unzweideutig auf die Reihenfolge der BDE-Stärke schließen lässt. Zur Überprüfung wurde die BDE (Pyridin- Fe^+) gegen die von deuteriertem Benzol bestimmt. Die ermittelte $\Delta\text{BDE}(\text{d}_6\text{-Benzol/Pyridin}) = 0.4 \text{ kcal/mol}$ ist zusammen mit $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol/d}_6\text{-Benzol}) = 0.2 \text{ kcal/mol}$ (vergl. Kapitel 4.5) in voller Übereinstimmung mit der hier bestimmten $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol/Pyridin}) = 0.2 \text{ kcal/mol}$. Einen weiteren Beleg für diese BDE-Reihenfolge liefert die Nachahmung des Experiments der amerikanischen Gruppe: Die experimentell bestimmten BDEn zeigen, dass entgegen den Ergebnissen von Cooks et al. $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol/3-d}_3\text{-Picolin})$ mit 2.2 kcal/mol geringer ist als $\Delta\text{BDE}(\text{Pyridin/d}_3\text{-4-Picolin})$ mit 2.4 kcal/mol , woraus sich rechnerisch auch wiederum $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol/Pyridin}) = 0.2 \text{ kcal/mol}$ ergibt.

Für die BDEn der Fe^+ /Pyridine untereinander wurde von Cooks und Mitarbeitern qualitativ die gleiche Reihenfolge ermittelt, wie sie hier beschrieben wird. Allerdings sind die Werte für ΔBDE durchgängig kleiner. Ein möglicher Erklärungsansatz dafür ist die durchaus umstrittene und vielfach in der Literatur diskutierte Bestimmung der effektiven Temperatur (T_{eff}) der Komplexe,^[84] die proportional in die Berechnung von ΔBDE eingeht (vergl. Kapitel 2.2). Folgt man diesem Ansatz, so ist entweder die von Cooks und Mitarbeitern für ihre Messung des kollisionsaktivierten Zerfalls abgeschätzte Temperatur von 555 K zu niedrig oder die für die Messungen der unimolekularen Zerfälle von metastabilen Komplexe am VG ZAB-2F-HF/AMD 604 angesetzte Temperatur von 473 K zu hoch. Für die Vermutung, dass es sich um ein Temperaturproblem handelt, spricht, dass die Werte in Übereinstimmung gebracht werden können, wenn für die hier beschriebenen Messungen von einer Temperatur von 288 K oder entsprechend für die von Cooks und Mitarbeitern ausgeführten Messungen von einer Temperatur von 911 K ausgegangen wird. Dabei ist es durchaus plausibel, dass die effektive Temperatur der von Cooks und Mitarbeitern erzeugten Komplexe höher als die der hier beschriebenen Komplexe ist, da an dem Quadrupolgerät die Komplexe nicht metastabil sind, sondern kollisionsaktiviert zerfallen, was eine erhöhte innere Energie und somit auch eine

höhere T_{eff} zur Folge haben kann. Dennoch müsste zur Deckung der Werte mindestens einer der beiden T_{eff} korrigiert werden. Der hier verwendete Wert $T_{\text{eff}} = 473 \text{ K}$ wurde von Schröder und Schwarz^[13] unter den gleichen experimentellen Bedingungen durch Vergleich der bekannten absoluten BDEn von $\text{Fe}^+\text{-C}_2\text{H}_4$, $\text{Fe}^+\text{-CO}$ und $\text{Fe}^+\text{-H}_2\text{O}$ mit den entsprechenden mit der kinetischen Methode ermittelten Werten bestätigt. Die in der selben Arbeit unter Verwendung der gleichen effektiven Temperatur ermittelte $\text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-Benzol}) = 48.6 \text{ kcal/mol}$ stimmt gut mit der aus der Literatur bekannten, hier als Ankerpunkt verwendeten $\text{BDE}(\text{Fe}^+\text{-Benzol}) = 49.6 \pm 2.3 \text{ kcal/mol}$ ^[70] überein. Dies legt nahe, dass die von Schröder und Schwarz bestimmte T_{eff} auch auf Fe^+ -Aromatbindungen übertragbar ist, obwohl die effektive Temperatur auch von der Größe der untersuchten Systeme abhängen kann. Die Gruppe von Cooks hat für ihre kollisionsaktivierten Ionen $T_{\text{eff}} = 555 \text{ K}$ ermittelt. Diese Temperatur wurde durch Vergleich von Pyridin- Cl^+ -Affinitäten, die mit der kinetischen Methode bestimmt wurden, und den entsprechenden mit der AM1-Methode berechneten Werten ermittelt.^[82,85] Dabei ist jedoch zu bezweifeln, dass sich die so bestimmte effektive Temperatur auf Pyridin- Fe^+ -Bindungen übertragen lässt, da die elektronischen Eigenschaften und somit auch die Bindungseigenschaften von Cl^+ nicht mit denen von Fe^+ zu vergleichen sind. So ist von $(\text{Cl-Pyridin})^+$ zu erwarten, dass es eine kovalente Bindung bildet, bei der die positive Ladung am Stickstoffatom lokalisiert ist. Fe^+ hingegen wechselwirkt auch mit dem π -System des Aromaten und stabilisiert die negative Partialladung am Stickstoff.

4.4 Kondensierte Aromaten

Zur Untersuchung der Auswirkung größerer konjugierter π -Systeme auf die Metall-Aromat-Bindungsenergie wurden die BDEn von Fe^+ mit den Liganden Naphthalin, Phenanthren, Anthracen und Naphthacen untersucht. Ein Überblick der ermittelten BDEn ist in Abbildung 4-3 gegeben. Fügt man an Benzol einen weiteren konjugierten Ring an, so steigert sich die $\text{BDE}(\text{Naphthalin-Fe}^+)$ um 3.3 kcal/mol gegenüber der $\text{BDE}(\text{Benzol-Fe}^+)$. Es überrascht nicht, dass noch ein weiterer konjugierter Benzolring die BDE wiederum erhöht, auch wenn der Effekt des dritten Ringes für Anthracen mit 2.5 kcal/mol nicht so stark ausgeprägt ist wie für die Addition des zweiten. Dieser Trend setzt sich mit dem vierten konjugierten Ring bei Naphthacen fort: $\Delta\text{BDE}(\text{Anthracen/Naphthacen})$ beträgt 2.0 kcal/mol . Die BDE des

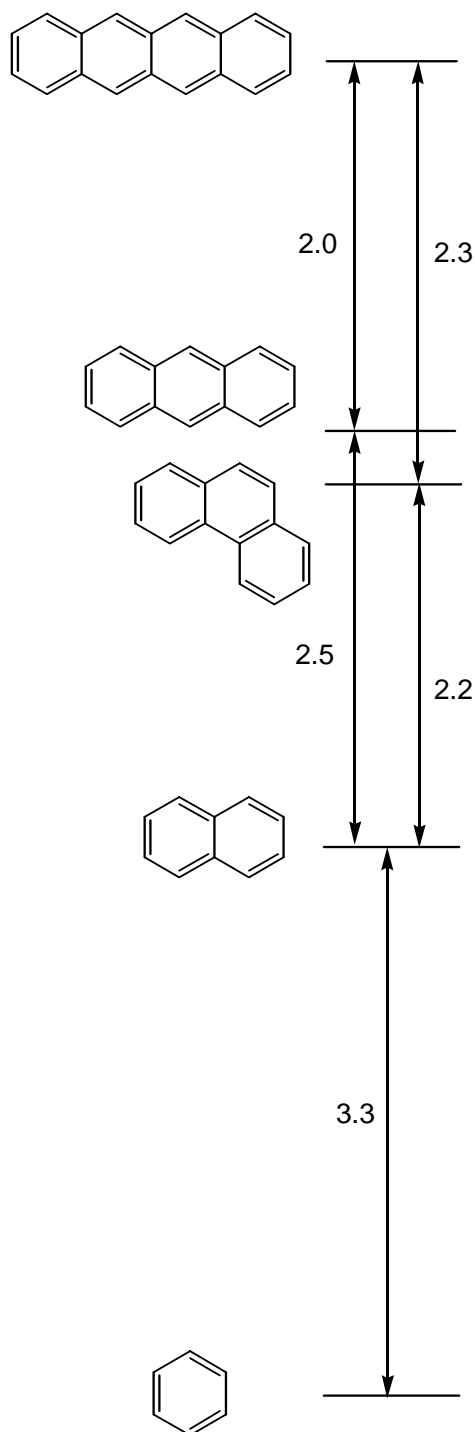


Abbildung 4-3: Relative Bindungsdissoziationsenergien von Fe^+ -Komplexen kondensierter Aromaten in kcal/mol.

angular angeordneten π -Systems im Phenanthren/ Fe^+ -Komplex wurde durch Messung von $\Delta\text{BDE}(\text{Naphthalin/Phenanthren}) = 2.2 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta\text{BDE}(\text{Phenanthren/Naphthacen}) = 2.3 \text{ kcal/mol}$ auf 0.3 kcal/mol schwächer als die des isomeren Anthracen/ Fe^+ -Komplexes bestimmt. Qualitativ können diese Ergebnisse wie folgt zusammengefasst werden: Mit zunehmender Größe des aromatischen Ringsystems steigt auch die $\text{BDE}(\text{Aren-Fe}^+)$. Dies kann auf die vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem aromatischen Liganden zurückgeführt werden, wobei die Größe des konjugierten π -Systems ausschlaggebend für die Stärke der Stabilisierung einer nicht kovalent gebundenen positiven Ladung ist. Auch die Tatsache, dass die Änderung der Bindungsenergie pro zusätzlichem Ring von 3.3 kcal/mol für die Addition des zweiten Rings auf 2.0 kcal/mol für den vierten Ring sinkt, unterstützt die Theorie eines in erster Linie elektrostatischen Effektes. Die aus den relativen ΔBDEn mit $\text{BDE}(\text{Benzol-Fe}^+)$ als Ankerpunkt^[70] errechneten absoluten Werte für die BDE der kondensierten Aromaten zu Fe^+ sind in Abbildung 4-3 angegeben.

Tabelle 4-5: Absolute Bindungsdissoziationsenergien der Fe^+ -Komplexe kondensierter Aromaten.

Ligand	BDE in kcal/mol
Naphthalin	52.9 ± 2.4
Phenanthren	55.1 ± 2.5
Anthracen	55.4 ± 2.5
Naphthacen	57.4 ± 2.6

4.5 Einfluss von Deuteriummarkierungen

Um einen vollständigen Überblick über die Einflüsse auf die Bindungsdissoziationsenergien von Metall-Aren-Komplexen zu bekommen, wurden verschieden deuterierte Benzol/ Fe^+ - und Toluol/ Fe^+ -Komplexe untersucht. Die Effekte der Deuterierungen sind dabei ähnlich klein wie die verschiedener Regioisomere (vergl. Kapitel 4.1). Hier besteht jedoch der messtechnische Vorteil, dass die

verschieden markierten Derivate direkt gegeneinander gemessen werden können und folglich die geringen Differenzen unmittelbar bestimmt werden können, z. B. von Benzol/ Fe^+ und 1,3,5- d_3 -Benzol/ Fe^+ . Auf diese Weise wird die Addition von Fehlern vermieden und das Vorzeichen der BDE-Differenzen ist eindeutig. 1,3,5- d_3 -Benzol ist um 0.1 kcal/mol stärker an das Eisenkation gebunden als unmarkiertes Benzol und d_6 -Benzol ist um weitere 0.1 kcal/mol stärker als 1,3,5- d_3 -Benzol gebunden (Abbildung 4-4). Die Vergleichsmessung von $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol}/\text{d}_6\text{-Benzol})$ bestätigt mit 0.2 kcal/mol diese Werte. Für

Toluol/ Fe^+ und dessen Isotopenmarkierungen ergibt sich ein ähnliches Bild: 2,3,4,5,6- d_5 -Toluol ist um 0.2 kcal/mol stärker an Fe^+ gebunden als unmarkiertes Toluol und $\Delta\text{BDE}(\text{d}_8\text{-Toluol}/\text{d}_5\text{-Toluol})$ beträgt 0.1 kcal/mol. Die Differenz $\Delta\text{BDE}(\text{Toluol}/\text{d}_8\text{-Toluol})$ ist mit 0.2 kcal/mol im Rahmen des Fehlers konsistent.^[78] Vergleicht man $\Delta\text{BDE}(\text{d}_6\text{-Benzol}/\text{Toluol})$, ist diese Differenz mit 2.1 kcal/mol konsistent mit der in Kapitel 4.1 bereits diskutierten $\Delta\text{BDE}(\text{Benzol}/\text{Toluol}) = 2.2$ kcal/mol. Auch wenn die ermittelten Bindungsenergie-differenzen zwischen den verschiedenen Deuteriummarkierungen im Vergleich zu den absoluten BDEn (~50 kcal/mol, s. Tabelle 4-1) sehr klein sind und in der Größenordnung des

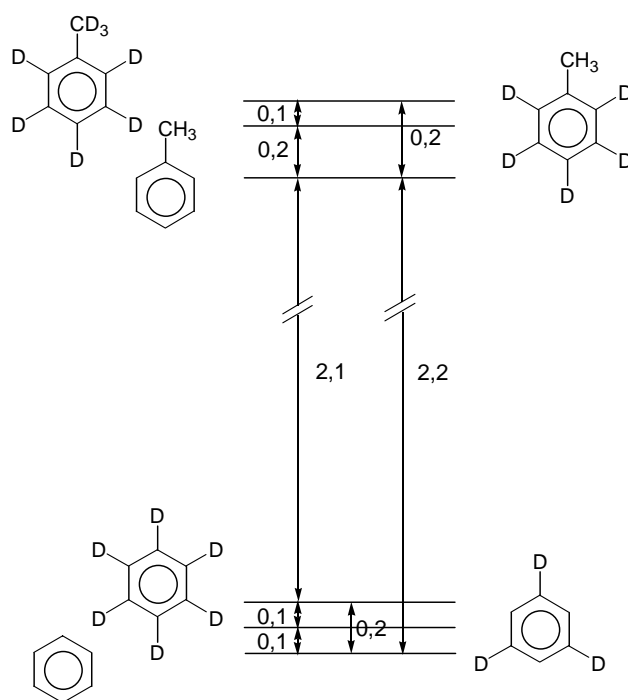


Abbildung 4-4: Relative Bindungsdissoziationsenergien von verschieden deuterierten Benzol/ Fe^+ - und Toluol/ Fe^+ -Komplexen in kcal/mol

maximalen Fehlers liegen,^[78] ist eindeutig der Trend vorhanden, dass mit zunehmender Anzahl von Deuteriumatomen die BDE ansteigt. Ein vergleichbares Ergebnis wurde auch in Gleichgewichtsmessungen und Ligandenaustauschreaktionen in der Gasphase von Stöckigt et al. für Al^+ und deuteriertes Benzol^[72a] und von Schröder et al. für Fe^+ und deuteriertes Etylen gefunden.^[86]

4.6 Korrelation der Bindungsdissoziationsenergien mit Ionisierungsenergien

Bei der Betrachtung von Substituenteneffekten scheint ein Vergleich der BDE mit dem Einfluss auf die Geschwindigkeit der elektrophilen aromatischen Substitution vielversprechend. Substituenten, welche die Aren- M^+ -Bindung stärken, wie Alkyl- oder Aminogruppen, steigern auch die Reaktivitäten der Arene gegenüber Elektrophilen. Tatsächlich steigen die Geschwindigkeitskonstanten der elektrophilen aromatischen Substitutionen^[87] analog den BDEn der entsprechenden Aren- M^+ -Komplexe mit zunehmender Anzahl von Methylsubstituenten am Ring. In Analogie dazu steht das Verhalten der Substituenten, welche die BDE(Aren- M^+) schwächen und den Ring gegenüber Elektrophilen deaktivieren, wie z. B. Halogene oder die Cyanogruppe. Folglich wird in erster Näherung erwartet, dass die Geschwindigkeitskonstanten der elektrophilen aromatischen Substitution mit den BDEn der entsprechenden Benzol- M^+ -Komplexe korrelieren. Diese Annahme trifft jedoch nur für eine qualitative Betrachtung zu; sie schlägt fehl für die Hydroxygruppe, die in der elektrophilen aromatischen Substitution Phenol stark aktiviert, aber die entsprechende BDE fast unverändert lässt, oder umgekehrt bei Pyridin, das bei der elektrophilen aromatischen Substitution stark deaktiviert ist, dessen BDE aber gegenüber Benzol kaum verändert ist. Der Vergleich mit Hammett-Substitutionskonstanten legt nahe, dass bei der Bindung eines Metallkations induktive Effekte viel bedeutender sind als Resonanzeffekte.^[88] Wenn man die Natur der Aren- M^+ -Bindung in Betracht zieht, die hauptsächlich auf ioneninduziertem Dipol und Ion-Quadrupol-Wechselwirkungen^[74] beruht, und wenn man den Beitrag der Orbitalwechselwirkungen vernachlässigt,^[89] erscheint es wahrscheinlich, dass eine bessere Korrelation zwischen der BDE und der Polarisierbarkeit senkrecht zu der Ringebene des Arens existiert. Diese Daten sind jedoch nicht bekannt. Sogar die experimentell zugänglichen durchschnittlichen Polarisierbarkeiten sind nur für wenige der betrachteten Verbindungen bestimmt worden.^[90] Allerdings ergibt sich eine überraschend gute inverse

Korrelation ($R^2 \geq 0.98$) zwischen der BDE(Aren- M^+) und der Ionisierungsenergie (IE) des entsprechenden freien Arens.^[91] Wie in Abbildung 4-5 für die methylierten Arene gezeigt, nimmt die absolute BDE der Aren- M^+ -Bindung linear mit dem Ansteigen der IE des Arens ab.

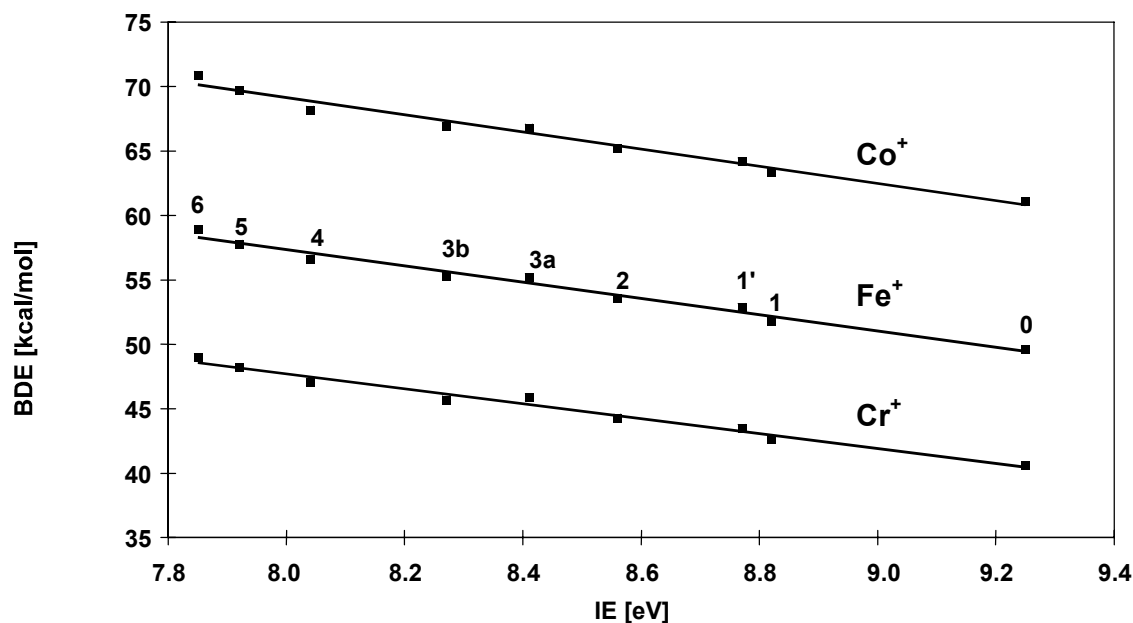


Abbildung 4-5: Beziehungen von BDE(Aren- M^+) und IE(Aren) der methylierten Arene ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$);^[91] der Korrelationskoeffizient für alle Metalle beträgt $R^2 = 0.98$; die Zahlen an den Datenpunkten entsprechen der jeweiligen Anzahl der Methylgruppen der Arene; zur Vereinfachung wurden die Werte für *m*- und *p*-Xylol nicht dargestellt (s. Text); **3a** entspricht Mesitylen, **3b** 1,2,4-Trimethylbenzol, **4** Durol; **1'** Ethylbenzol.

Übereinstimmend mit den fast identischen Effekten der Methylsubstitution für alle drei Metalle (s. Kapitel 4.1) ist die Steigung der Geraden etwas steiler für $M = \text{Co}$ ($-6.4 \text{ kcal}/(\text{mol eV})$) als für $M = \text{Fe}$ ($-6.3 \text{ kcal}/(\text{mol eV})$) und für $M = \text{Cr}$ ($-5.9 \text{ kcal}/(\text{mol eV})$). Bemerkenswert ist, dass die Daten der einzelnen Liganden für alle Metalle von der Korrelationsgeraden immer in genau der gleichen Weise abweichen. Ähnliche Korrelationen existieren für die heteroatoms substituierten Arene und die entsprechenden Komplexe mit Cr^+ , Fe^+ und Co^+ (s. Abbildung 4-6). Der lineare Zusammenhang zwischen BDEn und IEn für die halogenierten Arene ist exzellent und auch auf Phenol und Anilin anwendbar. Nur für Benzonnitril scheitert die Korrelation. Wie zuvor schon beschrieben, bildet der Benzonnitril- Cr^+ -Komplex eher eine σ -gebundene Spezies als einen π -Komplex mit dem Aren, was die drastische Abweichung vom linearen Verhalten erklärt. Auch für $M = \text{Fe}$ und Co gibt es

bemerkenswerte Abweichungen und es kann vermutet werden, dass die Wechselwirkung der C-N-Dreifachbindung mit dem aromatischen Ring dafür verantwortlich ist.

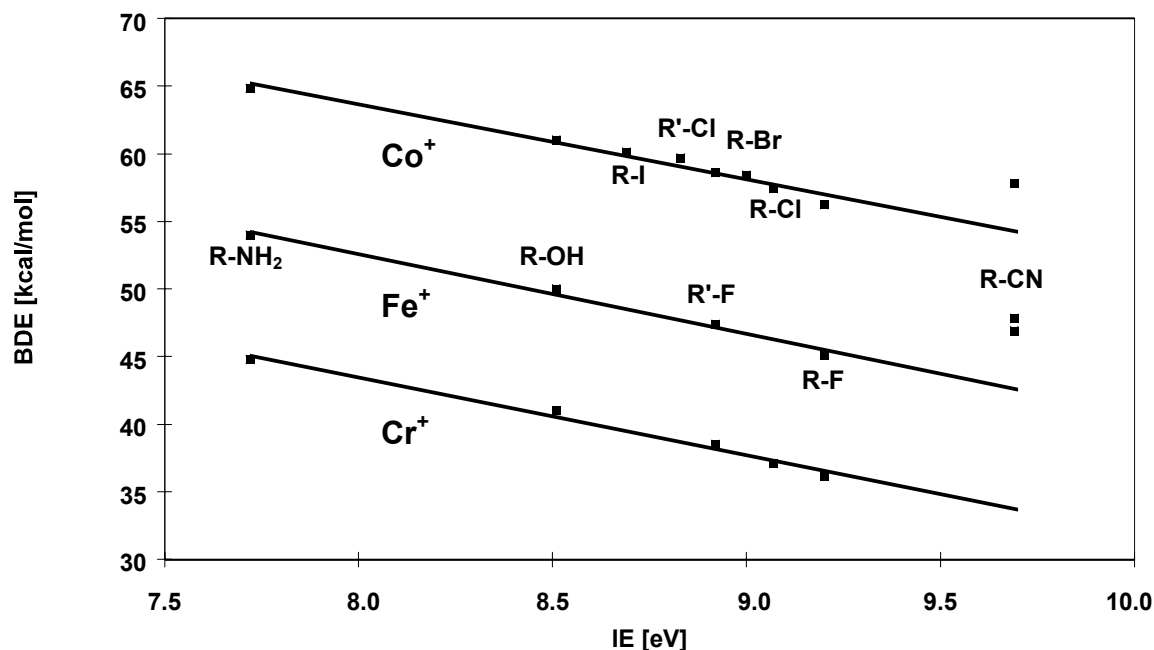


Abbildung 4-6: Beziehungen von $BDE(Aren-M^+)$ und $IE(Aren)$ der heteroatomsubstituierten Arene ($M = Cr, Fe, Co$);^[91] $R = C_6H_5^-$, $R' = 2-CH_3C_6H_4^-$; Die Korrelationskoeffizienten, die nicht die Daten von Benzonitril enthalten, betragen $R^2 = 0.99$ für $M = Cr, Fe$ und $R^2 = 0.97$ für $M = Co$.

Obwohl die heteroatomsubstituierten Arene, mit Ausnahme von Benzonitril, ähnliche BDE-IE-Beziehungen zeigen wie die methylierten Arene, ist eine Kombination der beiden Reihen nicht möglich. In Abbildung 4-7 sind für Fe^+ beide Reihen noch einmal im Vergleich dargestellt. Benzol besitzt beispielsweise ungefähr die gleiche IE wie Fluorbenzol (ca. 9.2 eV), bildet aber eine deutlich stärkere Bindung zum Metallkation. Auch die Auftragung der BDE (kondensierte Aromaten- Fe^+) und BDE(Pyridinderivate- Fe^+) über den IEn der entsprechenden Liganden ergibt gute Korrelationen (nur Phenanthren weicht davon ab). Obwohl sich diese beiden Korrelationsgeraden am Punkt für Benzol bzw. Pyridin mit der Geraden der methylsubstituierten Benzolderivate schneiden, sind auch diese nicht miteinander kombinierbar, da sie andere Steigungen besitzen (kondensierte Aromaten: $-3.5 \text{ kcal}/(\text{mol eV})$, Pyridinderivate: $-8.3 \text{ kcal}/(\text{mol eV})$). So haben beispielsweise Naphthalin und Durol zwar ähnliche IEn, aber die BDE von Durol/ Fe^+ übersteigt die von Naphthalin/ Fe^+ um 3.7 kcal/mol. Offensichtlich ist die Beziehung zwischen BDE und IE nicht für beliebige Liganden gültig, sondern nur innerhalb bestimmter Klassen von substituierten Arenen. Es sei nebenbei bemerkt, dass auch die kürzlich veröffentlichten BDEn der Co^+ -gebundenen Fluortoluole^[92]

mit den entsprechenden IE-Werten korrelieren. Für die von Cooks und Mitarbeitern bestimmten BDE(Pyridinderivate-Fe⁺) konnte aus Mangel an zuverlässigen IE-Werten kein Zusammenhang bestimmt werden. Aus dem gleichen Grund konnten auch nur drei der hier bestimmten Werte für Pyridin und seine Derivate für die Auftragung in Abbildung 4-7 verwendet werden.

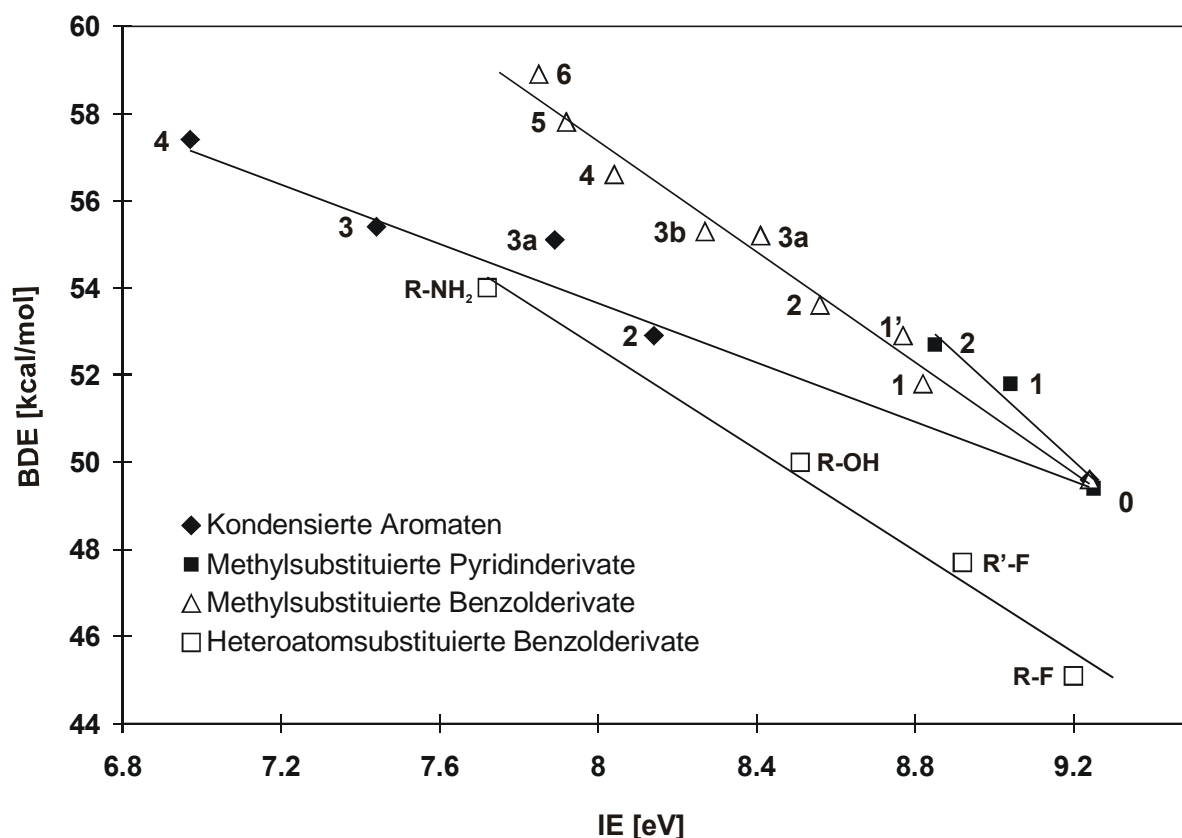


Abbildung 4-7: Beziehung von BDE(Aren-Fe⁺) und IE(Aren).^[91] ♦ kennzeichnet die Reihe der kondensierten Aromaten; die Zahlen an den Datenpunkten geben die Anzahl der kondensierten Benzolringe an; **3a** entspricht Phenanthren, das auf Grund anderer Bindungseigenschaften nicht in die Korrelation einbezogen wurde; Benzol selbst ist mit **0** gekennzeichnet; der Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.99$. ■ kennzeichnet die Reihe der methylsubstituierten Pyridinderivate; die Zahlen an den Datenpunkten entsprechen der Anzahl der Methylgruppen am Pyridin; Collidin wurde nicht mit aufgenommen, da hier kein verllässlicher IE-Wert existiert; der Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.95$. △ kennzeichnet die Reihe der methylsubstituierten Benzolderivate; die Zahlen an den Datenpunkten entsprechen der Anzahl der Methylgruppen am Benzol; **3a** entspricht Mesitylen, **3b** 1,2,4-Trimethylbenzol, **4** Durol, **1'** Ethylbenzol; der Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.98$. □ kennzeichnet die Reihe der heteroatomsubstituierten Benzolderivate; R = C₆H₅–, R' = 2-CH₃C₆H₄–; der Korrelationskoeffizient beträgt $R^2 = 0.99$.

Auf den ersten Blick erscheint es sinnvoll, die Korrelation von BDE und IE durch eine Beteiligung von *Charge Transfer* vom Arenliganden zum Metallkation zu erklären. Je niedriger die IE des Liganden ist, desto effektiver kann die Ladung in dem Komplex delo-

kalisiert werden, was zu einer verbesserten Stabilisierung führt. Die IEn der neutralen Metallatome ($\text{Cr} = 6.8 \text{ eV}$; $\text{Fe}, \text{Co} = 7.9 \text{ eV}$)^[91] sind jedoch deutlich niedriger als die IEn der meisten hier untersuchten Arene. Daher wird die Nettoladung wahrscheinlich nur zu einem geringen Teil zum aromatischen Ligand übertragen. Außerdem versagt das Konzept eines signifikanten *Charge-Transfer*-Beitrags zur Aren-Metall-Bindung komplett bei der Erklärung von den verschiedenen BDEn von Benzol und Fluorbenzol bzw. von Naphthalin und Durol. Folglich ist es eher wahrscheinlich, dass beide, die BDE des Komplexes und die IE des aromatischen Liganden, von einer gemeinsamen dritten Eigenschaft abhängen, als dass sie direkt korrelieren. Die IEn der Arene werden durch die Energien ihrer höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) bestimmt. Ein einfaches MO-Modell des Aren-Übergangsmetall-Komplexes zeigt, dass der Hauptbeitrag zur gesamten Bindung aus der Wechselwirkung von den Aren-HOMOs mit den unbesetzten Metallorbitalen der passenden Geometrie und Energie stammt.^[74,80] Je näher die überlappenden Orbitale energetisch beieinander liegen, desto stärker ist die resultierende Bindung. Eine niedrige IE setzt ein HOMO hoher Energie voraus und daher auch eine starke Wechselwirkung mit dem Metallzentrum. Wenn man die Symmetrie des HOMOs außer Acht lässt, wird das Ausmaß der Wechselwirkung des Metallorbitals mit dem HOMO in erster Linie durch die HOMO-Energie bestimmt, was die Korrelation von Ligand-Metall BDEn und IEn erklärt. Diese Argumentation wird von dem unterschiedlichen Verhalten der methylierten und heteroatomsubstituierten Arene unterstützt. Wird ein Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt, so wird die Symmetrie des HOMOs nicht drastisch verändert, so dass die Wechselwirkung mit dem Metallkation hauptsächlich durch seine Energie bestimmt wird und damit implizit durch die IE. Im Gegensatz dazu verursacht ein Heteroatom, z. B. Fluor, eine starke Störung der Orbitalsymmetrie von Benzol. Folglich kann die unterschiedliche BDE nicht auf die unterschiedliche Energetik der entsprechenden HOMOs allein zurückgeführt werden und die Korrelation von Benzol (oder methylierten Arenen) mit heteroatomsubstituierten Arenen schlägt fehl. Wenn jedoch die Störung innerhalb einer Reihe konstant gehalten wird, wie für die einfach heteroatomsubstituierten Arene, können die relativen BDEn der Aren- M^+ -Komplexe zu den entsprechenden IEn der Liganden korreliert werden. Die Werte für Fluor- und Chlortoluol liegen auf der gleichen Geraden wie die heteroatomsubstituierten Arene, was den Schluss bestätigt, dass der Einfluss der Methylgruppen auf das HOMO hauptsächlich auf die Energie Auswirkungen hat, während die Symmetrie fast unverändert bleibt. Hingegen kann die geringere Steigung der Korrelationsgeraden der kondensierten Aromaten gegenüber derjenigen der methylierten Arene darauf zurückgeführt werden, dass die Bindung des Fe^+ -Kations bei

größer werdenden π -Systemen nur noch an einem Teil des Moleküls erfolgen kann, während die IE aber eine Eigenschaft des gesamten π -Systems ist. Deutlich wird dies auch beim Vergleich der Werte für Anthracen und Phenanthren: Die Fe^+ -Bindungsenergien der beiden Isomere unterscheiden sich kaum, obwohl die IE für Phenanthren deutlich höher ist. Das π -System von Phenanthren ist durch die angulare Anordnung der Benzolkerne im Vergleich zu Anthracen nicht so stark delokalisiert und kann auch als 2,2'-Vinylen-biphenyl aufgefasst werden. Aus der geringeren Delokalisierung des π -Systems folgt eine stärkere Aufspaltung der Valenzorbitale, also eine tiefere Lage des HOMOs und damit eine größere IE; oder die IE kann je nach Entartung des Systems als Eigenschaft von nur einem Teil des Moleküls angesehen werden. Für Anthracen stellt die IE dagegen eine Eigenschaft des Gesamtmoleküls dar, während die Fe^+ -Bindung für beide nur an einem Teil der dreikernigen Aromaten erfolgt. Daher resultieren trotz gleicher Fe^+ -Bindungseigenschaften unterschiedliche IE-Werte für beide Isomere und Phenanthren weicht von der Korrelation der Reihe der linear anellierten Aromaten ab. Dieses Modell beschreibt selbstverständlich die Aren- M^+ -Bindungen nicht vollständig, da alle anderen Wechselwirkungen, mit Ausnahme der des HOMOs, vernachlässigt werden. Trotzdem dient es als eine brauchbare Erklärung für die Existenz einer linearen Korrelation zwischen den IEn einer bestimmten Art von substituierten Arenen und den BDEn der entsprechenden Aren- M^+ -Komplexe. Es kann also festgehalten werden, dass, basierend auf der Kenntnis der entsprechenden IEn, die hier präsentierten Ergebnisse benutzt werden können, um BDEn von ähnlichen Organometallkomplexen nicht nur qualitativ, sondern auch semi-quantitativ vorauszusagen. Dieses Modell könnte auf beliebig viele Systeme ausgeweitet werden: So müssten sich beispielsweise, nach den oben diskutierten Auswirkungen von Methylgruppen, für die Methylierung von kondensierten Aromaten Korrelationsgeraden ergeben, die von dem entsprechenden kondensierten Aromaten ausgehend parallel zu der „Methylierungsgeraden“ von Benzol verlaufen. Solch ein Verhalten deutet sich an, wenn man $\Delta\text{BDE}(\text{Naphthalin}/1\text{-Methylnaphthalin}) = 1.4 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta\text{BDE}(\text{Naphthalin}/2\text{-Methylnaphthalin}) = 1.5 \text{ kcal/mol}$ für Fe^+ bestimmt und mit den Literatur-IE-Werten (1-Methylnaphthalin = 7.96 eV; 2-Methylnaphthalin = 7.91 eV) korreliert. Zur Bestätigung dieser These wären jedoch noch umfangreiche Studien nötig, wobei auch die Stellung der Methylsubstituenten an den Ringen berücksichtigt werden müsste, da Substituenten in der Nähe der Metallkoordination größeren Einfluss haben sollten als entfernte. Ein solches Projekt ist aber durch Mangel an akkuraten IE-Werten ungewöhnlicherer Aromaten beschränkt.

5 Charakterisierung von isomeren Kohlenwasserstoffen*

Die Gasphase stellt eine ideale Umgebung zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen dar, wobei als „Reagenzglas“ das Massenspektrometer dient. Eine wesentliche Schwierigkeit bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Reaktionen besteht jedoch darin, dass in der Regel einzig die Masse der Produkte detektiert wird. Während auf Grund der Ausgangsverbindungen (oder mit Hilfe von Hochauflösung am FT-ICR) häufig noch unzweifelhaft auf die chemische Zusammensetzung der Produkte geschlossen werden kann, ist deren Konstitution unbekannt. So besteht eine der wesentlichen Schwierigkeiten bei der in Kapitel 3 beschriebenen Untersuchung der metallvermittelten [4+2]-Cycloaddition in der Charakterisierung der Produkte. Beispielsweise mussten erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um die Produkte des H₂-Verlustes aus der Reaktion von 1,3-Pentadien/Acetylen/Fe⁺ zu charakterisieren (Kapitel 3.1.2). Die Bestimmung der Regiochemie des Reaktionsproduktes von [Benzocyclobuten/Propin/Fe⁺ - H₂] gelang dagegen gar nicht (Kapitel 3.2.2). Auch die Unterscheidung der möglichen Intermediate der Reaktion von Benzocyclobuten/Acetylen/Fe⁺ war mit massenspektrometrischen Methoden nicht möglich (Kapitel 3.2.1) und komplizierte Umwege mussten beschritten werden, um dennoch den Mechanismus der Reaktion klären zu können (Kapitel 3.2.3). Untersuchungen zur massenspektrometrischen Charakterisierung von isomeren Strukturen sind daher fortwährender Gegenstand der Forschung.^[93] Insbesondere Kohlenwasserstoffe sind von zentralem Interesse,^[94] da die Erzeugung von strukturcharakteristischen Fragmenten keineswegs trivial ist. Ein typisches Beispiel für die Schwierigkeit, isomere Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden, ist die Differenzierung der Valenztautomere des Benzols. Das C₆H₆^{•+}-Radikalkation ist wahrscheinlich eines der massenspektrometrisch meistuntersuchten Ionen, wobei viele verschiedene Techniken wie Koinzidenz-Messungen,^[95] Stoßaktivierung,^[96] oberflächeninduzierte Dissoziation,^[97] *Charge Stripping*,^[63b] Neutralisation-Reionisation^[98]

* Teile dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht in:

a) D. Schröder, K. Schroeter, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, 878.
b) K. Schroeter, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 4174.

und Ion-Molekül-Reaktionen^[96] eingesetzt und ferner theoretische Studien erstellt wurden.^[99] Die erwähnten Methoden sind jedoch in Hinblick auf die Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen nur eingeschränkt tauglich, da die beobachteten Signalunterschiede für verschiedene Isomere sehr gering sind, sich nur auf die Produktverteilung beziehen und keinerlei direkte Schlüsse auf die Struktur der Ionen zulassen.^[63b,95-100]

In diesem Kapitel werden systematische Untersuchungen zur massenspektrometrischen Unterscheidung von isomeren Kohlenwasserstoffen präsentiert, die insbesondere die Erzeugung von charakteristischen Fragmenten zum Ziel haben. Dazu wurden zunächst sowohl $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$ -Radikalkationen, $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Radikalanionen und $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Fe}^+$ -Komplexe untersucht. Als weiteres Beispiel wird ausführlich eine konkrete Fragestellung aus der interstellaren Chemie behandelt, die sich aus der Photostabilität von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen ergibt.^[101] Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnten hier wichtige Beiträge zur Charakterisierung von möglichen Produkten geliefert werden, die seit einiger Zeit diskutiert werden.^[101b,102]

5.1 $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$

Die Anzahl der möglichen Isomere, die der Strukturformel $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$ entsprechen, ist enorm.^[100] Zur Vereinfachung wurden einige wenige Prototypen untersucht: a) Benzol als Vertreter aromatischer Strukturen, b) 1,5- und 2,4-Hexadiin^[103] als Vertreter offenkettiger Strukturen und c) Fulven*, als Vertreter für zyklische nicht-benzoide Strukturen. Die ionisierten Isomere wurden Kollisionsaktivierungs- (CA), Neutralisations-Reionisations- ($^+\text{NR}^+$) und *Charge Reversal*- ($^+\text{CR}^-$) Massenspektrometrieexperimenten unterzogen.

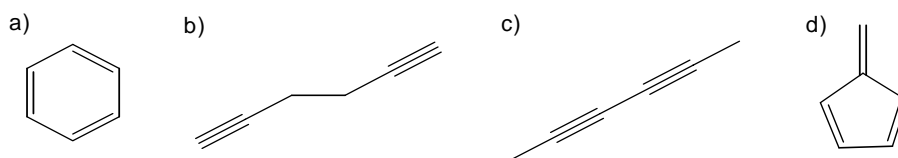


Abbildung 5-1: Die untersuchten C_6H_6 -Strukturen: a) Benzol, b) 1,5-Hexadiin, c) 2,4-Hexadiin und d) Fulven.

* Auf Grund der geringen Stabilität wurde Fulven direkt in dem geheizten Einlasssystem des Massenspektrometers durch thermische Eliminierung von Dimethylamin aus 5-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)cyclopentadien erzeugt.^[104]

Eine Differenzierung der Isomere auf Grund der CA- und $^+NR^+$ -Spektren ist dabei nicht möglich, da diese sich nur geringfügig unterscheiden und keine zwingenden Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Strukturen zulassen. So sind beispielsweise die Fragmente $C_5H_n^+$ ($n = 0 - 3$) im Verhältnis zu den Fragmenten $C_4H_n^+$ ($n = 1 - 4$) im CA-Spektrum von Benzol kleiner als im CA-Spektrum von 2,4-Hexadiin (s. Abbildung 5-2). Dies kann auf eine verstärkte Abspaltung von Methylgruppen aus dem Diin zurückgeführt werden, ist aber als Strukturbeweis unzureichend, da auch andere Isomere wie z. B. 1,3-Hexadiin verstärkt C_1 -Bausteine verlieren können. Außerdem ist zu beachten, dass diese Effekte auch auf unterschiedliche innere Energien der Ionen zurückgeführt werden können.^[100a] Im Vergleich zum Benzol zeigen 1,5-Hexadiin und Fulven im CA-Experiment keine strukturelevanten Fragmentierungen.

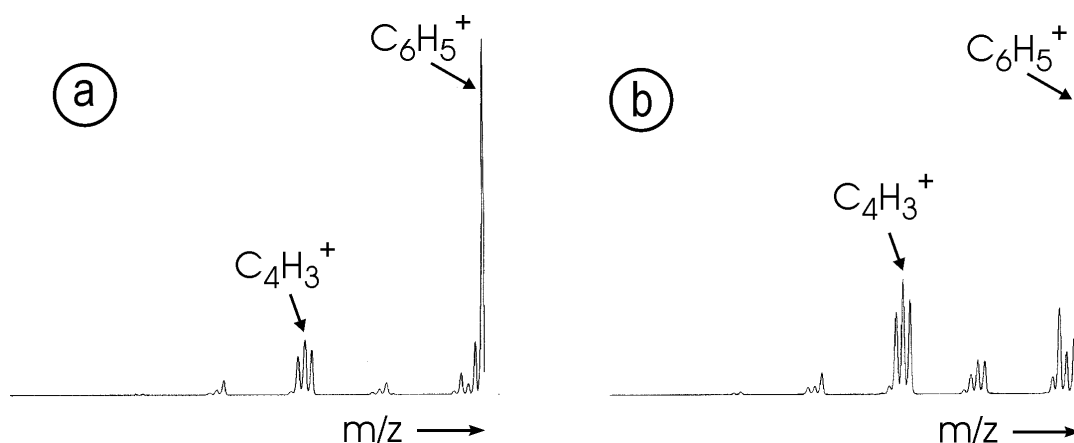


Abbildung 5-2: CA-Massenspektren von B(1)/E(1)-massenselektiertem $C_6H_6^{+\bullet}$, die aus a) Benzol und b) 2,4-Hexadiin erzeugt wurden.

Die $^+NR^+$ -Experimente (s. Abbildung 5-3) zeigen für Benzol und 2,4-Hexadiin ein ähnliches Verhalten wie in den CA-Experimenten: Die Fragmentierungen sind sehr ähnlich, nur das Verhältnis $C_4H_n^+$ ($n = 1 - 4$) zu $C_5H_n^+$ ($n = 0 - 3$) ist etwas unterschiedlich. Das $^+NR^+$ -Spektrum von Fulven unterscheidet sich kaum von dem von Benzol und das von 1,5-Hexadiin hebt sich von den drei anderen Spektren einzig durch ein wesentlich schwächeres *survivor ion* ab. Die unterschiedlichen Effizienzen der $^+NR^+$ -Experimente von 1,5-Hexadiin und Benzol können auf verschiedene Franck-Condon-Faktoren sowie verschiedene Lebenszeiten der Neutralteilchen, bedingt durch unterschiedliche innere Energien, zurückgeführt werden und sind daher nicht strukturindikativ.

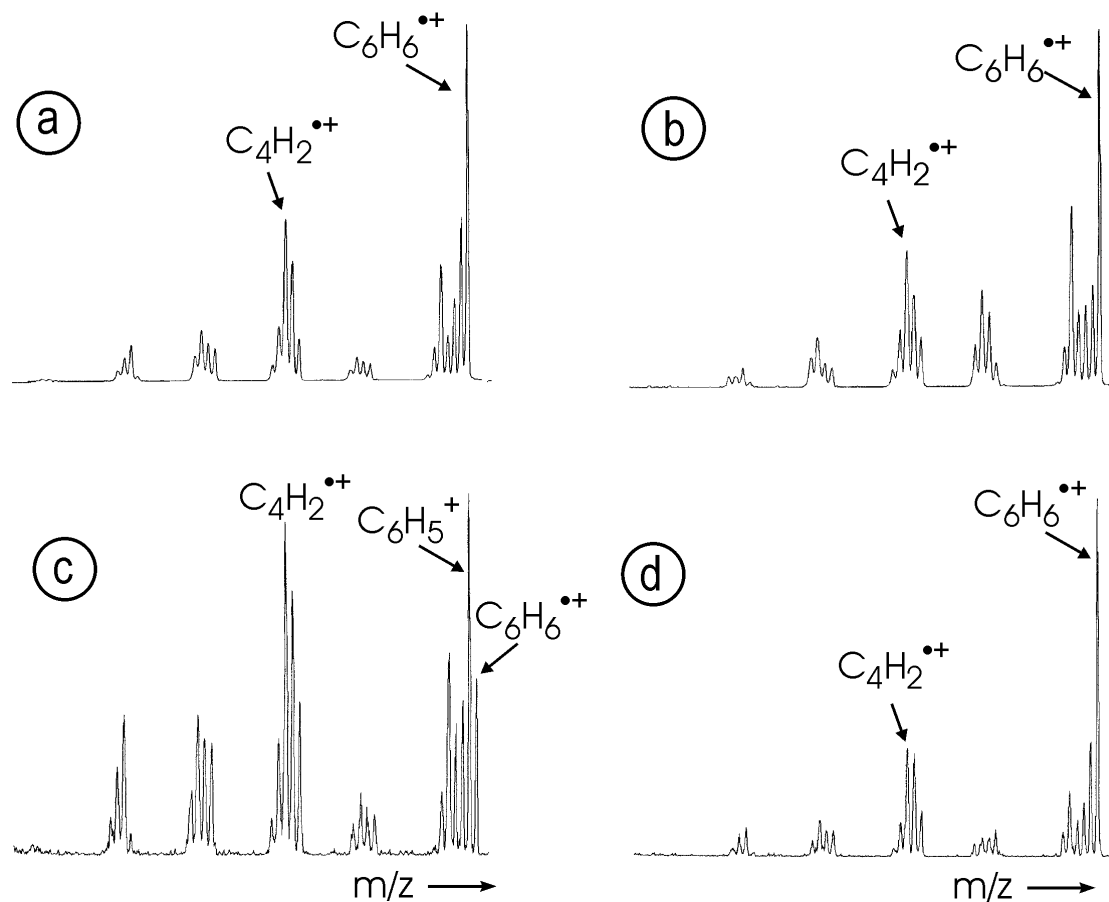


Abbildung 5-3: $^+NR^+$ -Massenspektren von B(1)/E(1)-massenselektiertem $C_6H_6^{+\bullet}$, die aus a) Benzol, b) 2,4-Hexadiin, c) 1,5-Hexadiin und d) Fulven erzeugt wurden.

Die Problematik der Isomerenunterscheidung mit CA- oder $^+NR^+$ -Experimenten liegt in dem beträchtlichen Energiebedarf der Fragmentierung von neutralem oder positiv geladenem C_6H_6 , da bei der Zufuhr eines entsprechend hohen Energiebetrags bereits vor der Fragmentierung eine Vielzahl von Umlagerungen stattfinden können.^[100a] In diesem Zusammenhang erscheint die Durchführung von $^+CR^-$ -Experimenten sinnvoll, da die Umwandlung eines Kations in ein Anion auf Grund verschiedener Geometrien der Strukturen ein anspruchsvoller Prozess ist und nur von Fragmenten mit ausreichenden Elektronenaffinitäten $^+CR^-$ -Signale zu erwarten sind, was auch Einblick in die Struktur der Isomere geben könnte.

Das $^+CR^-$ -Spektrum von Benzol (Abbildung 5-4) zeigt mit Ausnahme des $C_6H_5^-$ -Signals, das dem Phenylanion zugeordnet werden kann,^[105] nur wasserstoffarme Fragmente, die beachtliche Elektronenaffinitäten besitzen,^[106] aber keine direkte Strukturzuordnung zulassen. Das Spektrum von 2,4-Hexadiin hingegen zeigt zusätzlich intensive Signale für $C_6H_5^-$, $C_5H_3^-$

und $C_3H_3^-$, die direkten, charakteristischen Bindungsbrüchen zugeordnet werden können. So entspricht $C_6H_5^-$ hier wahrscheinlich nicht dem Phenylanion, sondern $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_2^-$. $C_5H_3^-$ wird entsprechend $H_3C-C\equiv C-C\equiv C^-$ zugeordnet und bei $C_3H_3^-$ handelt es sich entweder um $H_3C-C\equiv C^-$ oder, weniger wahrscheinlich, um $HC\equiv C-CH_2^-$.^[107] Diese ausgeprägten Fragmente zeigen, dass zumindest ein Teil der aus 2,4-Hexadiin erzeugten Molekülionen langlebigen $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3^{*+}$ -Kationen entspricht. 2,4-Hexadiin kann folglich auf Grund der $^+CR^-$ -Experimente eindeutig von Benzol unterschieden werden. Nebenbei sei bemerkt, dass das Ausbleiben eines *survivor ions* $C_6H_6^{*-}$ in den $^+CR^-$ -Experimenten durchaus erwartet ist, da sowohl Benzol als auch 2,4-Hexadiin negative Elektronenaffinitäten besitzen (vergl. dazu Kapitel 5.2).

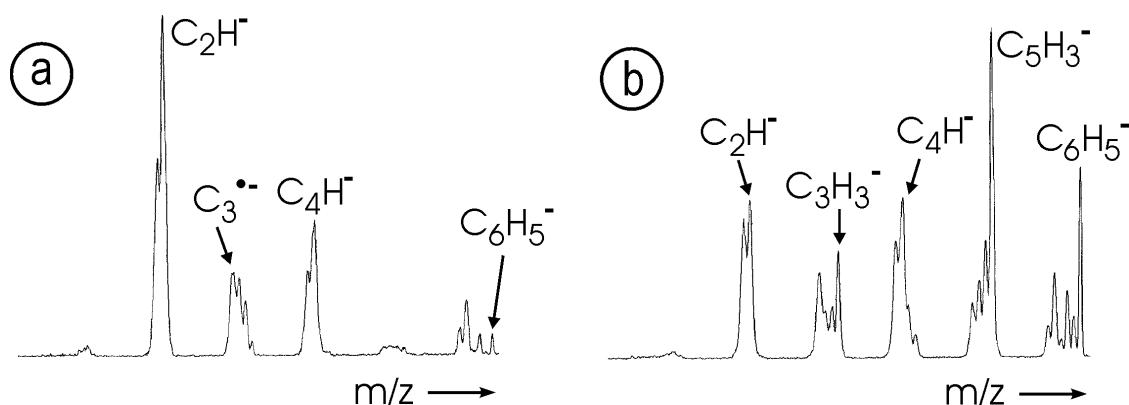


Abbildung 5-4: $^+CR^-$ -Massenspektren von B(1)-massenselektiertem $C_6H_6^{*+}$, das aus a) Benzol und b) 2,4-Hexadiin erzeugt wurde.

Die $^+CR^-$ -Spektren von 1,5-Hexadiin und Fulven unterscheiden sich dagegen nicht von dem von Benzol. Im Falle von 1,5-Hexadiin erscheint es, zusammen mit dem aus dem $^+NR^+$ -Experiment erzielten Hinweis auf die Entstehung eines heißen $C_6H_6^{*+}$ -Isomers, als wahrscheinlich, dass eine Umlagerung zu Benzol erfolgt. Die bei einer Isomerisierung von 1,5-Hexadiin $^{*+}$ zu Benzol $^{*+}$ freigesetzte innere Energie von 95 kcal/mol^[108] ist sicherlich ausreichend, um die Lebenszeit des Neutralteilchens im $^+NR^+$ -Experiment entscheidend zu verkürzen und so für eine geringe *survivor ion*-Intensität im Spektrum verantwortlich zu zeichnen. Auf der anderen Seite könnten aus einem intakten 1,5-Hexadiin-Molekülion im $^+CR^-$ -Experiment dominierende $C_6H_5^-$ - ($HC\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv C^-$) und $C_3H_3^-$ -Fragmente ($HC\equiv C-CH_2^-$) erwartet werden, die hier jedoch nicht auftreten. Ionisiertes Fulven konnte bereits in früheren Arbeiten von Benzol an Hand von charakteristischen Ion-Molekül-

Reaktionen unterschieden werden.^[96,109] Allerdings zeigten alle hier mit Fulven durchgeführten Experimente keine Unterschiede zu denen mit Benzol und daher muss gefolgert werden, dass keine der hier verwendeten Methoden empfindlich genug ist, um diese Ionen zu unterscheiden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ${}^+\text{CR}^-$ -Experimente eine wertvolle Methode darstellen, um Fragmente durch strukturcharakteristische Eigenschaften zu unterscheiden. So kann 2,4-Hexadiin auf Grund von spezifischer Fragmentierung im ${}^+\text{CR}^-$ -Spektrum eindeutig von Benzol unterschieden werden. Die Spektren von 1,5-Hexadiin liefern Hinweise auf eine Umlagerung der ionisierten Spezies zu Benzol. Hingegen kann ionisiertes Fulven nicht durch ${}^+\text{CR}^-$ -Experimente von Benzol unterschieden werden. Eine nicht unerheblich Einschränkung der Leistungsfähigkeit der ${}^+\text{CR}^-$ -Experimente stellt jedoch deren geringe Effizienz dar, so dass diese Methode zur Isomerendifferenzierung nur bei hinreichenden Primärionenströmen angewandt werden kann.

5.2 $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$

Nachdem sich bei der massenspektrometrischen Isomerenunterscheidung von C_6H_6 -Kationen insbesondere Ladungsumkehrexperimente zu den entsprechenden Anionen als wertvoll für die Strukturcharakterisierung herausgestellt haben, soll hier ein Beispiel für Isomerenunterscheidung von Anionen anhand von $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ präsentiert werden. Dabei ist das $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Anion an sich schon interessant, da fast alle bekannten C_6H_6 -Strukturen, wie auch beispielsweise Benzol, negative Elektronenaffinitäten besitzen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den in Kapitel 5.1 beschriebenen ${}^+\text{CR}^-$ -Experimenten der untersuchten $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$ -Spezies wider, für die durchweg kein *survivor ion*, also kein $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$, beobachtet werden konnte. Das einzig bis dato bekannte $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ wurde 1998 von Hill und Squires in Gasphasenexperimenten beobachtet.^[110] Die Erzeugung des Anions erfolgte dabei durch Reaktion von O^- mit dem Vorläufer 1,3-Dimethylcyclobutan (**43**) unter Bildung von H_2O und $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ (**44 $^{\bullet-}$**); formal wird aus **43** also H_2^+ abstrahiert (Abbildung 5-5).^[111] Die Autoren haben auf Grund des Vergleichs von experimentell bestimmten und abgeschätzten bzw. auf niedrigem Niveau gerechneten Protonenaffinitäten für **44 $^{\bullet-}$** auf die Struktur eines 2,4-Dimethylcyclobutan-1,3-diylanions geschlossen (Abbildung 5-5 a). Die Verlässlichkeit dieser Methodik kann aber

durchaus angezweifelt werden und so können isomere Strukturen, wie das 2,4-*exo*-Dimethylen-cyclobutylidencarben oder ein *exo*-Vinylidenderivat, nicht ausgeschlossen werden (Abbildung 5-5 b und c).

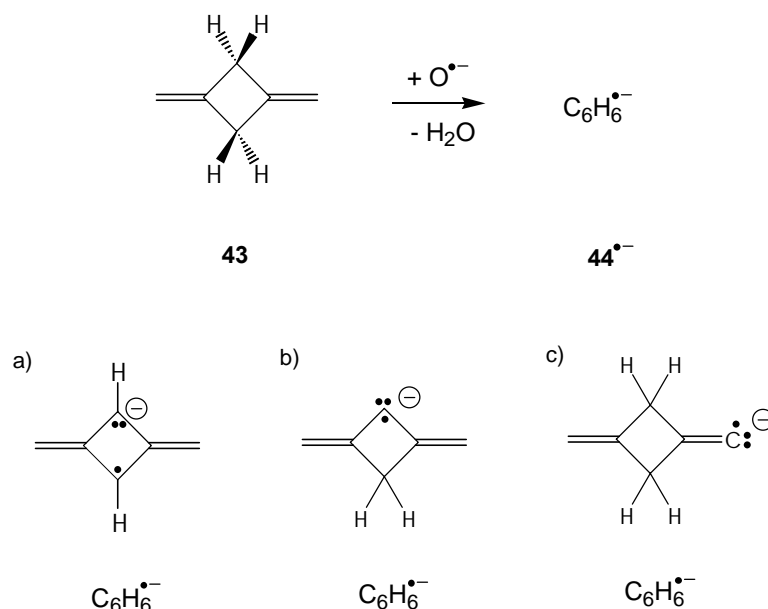


Abbildung 5-5: Erzeugung von $C_6H_6^{\bullet-}$ ($44^{\bullet-}$) aus 1,3-Dimethylcyclobutan (**43**) und mögliche Produktstrukturen: a) 2,4-Dimethylcyclobutan-1,3-diylanion, b) 2,4-*exo*-Dimethylcyclobutylidencarbenanion und c) 1-Methylen-3-vinylidencarbencyclobutanion.

Auf der Suche nach einem weiteren Vorläufer zur Erzeugung von $C_6H_6^{\bullet-}$ ist das Methylenspiropentane (**45**) vielversprechend: Von dem strukturell ähnlichen Methylencyclopropan ist die Reaktion mit $O^{\bullet-}$ bekannt, die unter formaler H_2^+ -Abstraktion zu $C_4H_4^{\bullet-}$ führt.^[111b] Die analoge Reaktion mit anschließender Bildung eines stabilen $C_6H_6^{\bullet-}$ -Anions ist auch für **45** denkbar. **45**^{*} wurde zusammen mit N_2O in die Ionenquelle des Sektorfeldinstruments eingebracht. Unter chemischer Ionisation wird aus N_2O das Radikalanion $O^{\bullet-}$ gebildet, welches dann mit dem Vorläufer **45** reagiert. Tatsächlich zeigt das Quellenspektrum von **45** im Anionenmodus intensive Signale für $C_6H_6^{\bullet-}$ und $C_6H_7^-$ im Verhältnis 1:1. Das gebildete $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ion ($46^{\bullet-}$) kann *nicht* der Struktur des Benzolanions oder einer anderen in Kapitel 5.1 diskutierten Struktur entsprechen, da diese Isomere negative Elektronenaffinitäten besitzen. Unterzieht man $46^{\bullet-}$ einem Stoßexperiment, so werden Abspaltungen der Massen $\Delta m = 28$ und $\Delta m = 29$ beobachtet, die den Fragment-Ionen $C_4H_2^{\bullet-}$ und C_4H^- entsprechen (Tabelle 5-1).

* Methylenspiropentane (**45**) wurde von Sergei Kozhushkov und Armin de Meijere synthetisiert und für die beschriebenen Experimente bereitgestellt.

Auf Grund dieser Fragmentierungen kann jedoch noch keinerlei Strukturzuordnung für $46^{\bullet-}$ erfolgen. Zur Strukturaufklärung von $46^{\bullet-}$ ist es sinnvoll, zu untersuchen, welche Wasserstoffatome bei der Bildung von $46^{\bullet-}$ aus **45** abstrahiert werden. Für das oben erwähnte Methylen-

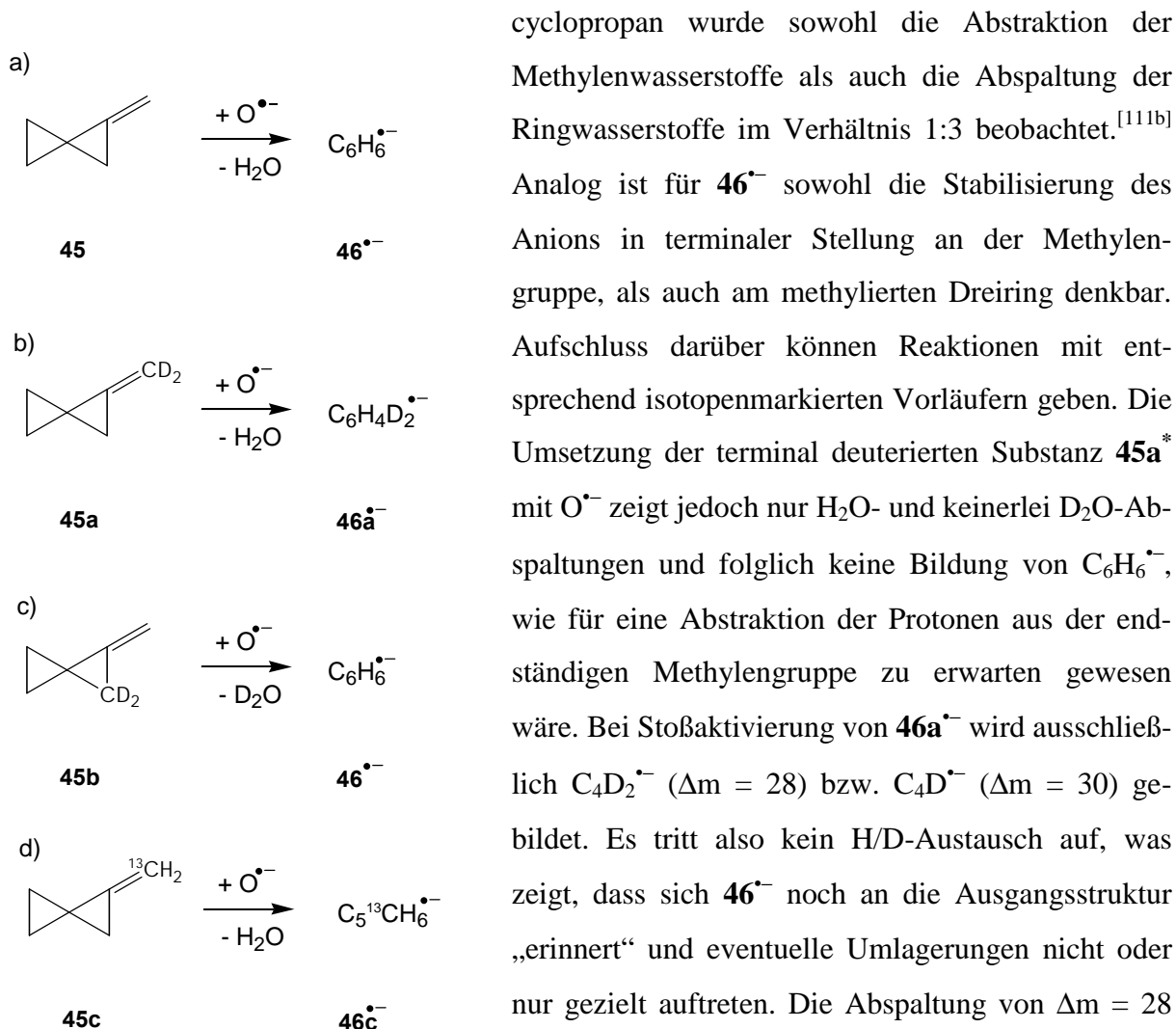


Abbildung 5-6: Erzeugung von a) $C_6H_6^{\bullet-}$ (**46^{•-}**) aus Methylenspiropentan (**45**), b) $C_6H_4D_2^{\bullet-}$ (**46a^{•-}**) aus 1',1'-d₂-Methylenspiropentan (**45a**), c) $C_6H_6^{\bullet-}$ (**46^{•-}**) aus Methylen-2,2-d₂-spiropentan (**45b**) d) $C_6H_6^{\bullet-}$ (**46c^{•-}**) aus 1'-¹³C-Methylenspiropentan (**45c**).

trägt. Untersuchungen mit der entsprechend markierten Verbindung Methylen-2,2-d₂-spiropentan (**45b**)^{*} zeigen eine hohe Selektivität bei der Bildung von $C_6H_6^{\bullet-}$ (**46^{•-}**) und

cyclopropan wurde sowohl die Abstraktion der Methylenwasserstoffe als auch die Abspaltung der Ringwasserstoffe im Verhältnis 1:3 beobachtet.^[111b]

Analog ist für $46^{\bullet-}$ sowohl die Stabilisierung des Anions in terminaler Stellung an der Methylen-

gruppe, als auch am methylierten Dreiring denkbar. Aufschluss darüber können Reaktionen mit entsprechend isotopenmarkierten Vorläufern geben. Die

Umsetzung der terminal deuterierten Substanz **45a**^{*} mit $O^{\bullet-}$ zeigt jedoch nur H₂O- und keinerlei D₂O-Abspaltungen und folglich keine Bildung von $C_6H_6^{\bullet-}$,

wie für eine Abstraktion der Protonen aus der endständigen Methylengruppe zu erwarten gewesen wäre. Bei Stoßaktivierung von **46a^{•-}** wird ausschließ-

lich $C_4D_2^{\bullet-}$ ($\Delta m = 28$) bzw. $C_4D^{\bullet-}$ ($\Delta m = 30$) gebildet. Es tritt also kein H/D-Austausch auf, was zeigt, dass sich $46^{\bullet-}$ noch an die Ausgangsstruktur

„erinnert“ und eventuelle Umlagerungen nicht oder nur gezielt auftreten. Die Abspaltung von $\Delta m = 28$ entspricht dem Verlust von C₂H₄, für den leicht

vorstellbar wäre, dass er aus der Etheneinheit des methylenfreien Dreirings stammen könnte, wenn Struktur $46^{\bullet-}$ dem Ausgangsmolekül **45** noch ähnlich

ist. Folglich müsste die formale Abstraktion von H₂⁺ an dem Dreiring erfolgen, der die Methylen-

^{*} 1',1'-d₂-Methylenspiropentan (**45a**) und Methylen-2,2-d₂-spiropentan (**45b**) wurden ebenfalls von Sergei Kozhushkov und Armin de Meijere synthetisiert und für die beschriebenen Experimente bereitgestellt.

bestätigen die Abstraktion der Wasserstoffatome vom methylen-substituierten Ring. In voller Übereinstimmung mit diesem Befund sind auch die Ergebnisse der Untersuchung der ^{13}C -markierten Substanz **45c**^{*}: Unter Einfluss von $\text{O}^{\bullet-}$ werden selektiv $\text{C}_5^{13}\text{CH}_6^{\bullet-}$ (**46c**) und $\text{C}_5^{13}\text{CH}_7^{\bullet-}$ zu etwa gleichen Teilen gebildet. Das Kollisionsexperiment mit **46c** führt dann erwartungsgemäß zu den gleichen Fragmentierungen wie die unmarkierte Substanz **46**, was belegt, dass die Abspaltung von Ethen nicht aus der Methylengruppe stammt. Auch wenn somit Einblick in die Reaktion von **45** mit $\text{O}^{\bullet-}$ gewonnen werden konnte, können über die Struktur des Produktes **46**^{•-} weiterhin nur Vermutungen angestellt werden. So ist es durchaus möglich, dass das Gerüst von **45** bei oder nach der Ionisation umlagert. Denkbar wäre z. B. die Ringöffnung des methylen-substituierten Dreirings und folglich die Bildung eines 1,2-Propadienylicyclopropanradikalanions, was mit den Ergebnissen der Stoßaktivierungsexperimente im Einklang stehen würde.

Tabelle 5-1: Massendifferenzen (Δm in amu) der kollisionsaktivierten Zerfälle (CA) von **46**^{•-} und **46a**^{•-}.^a

	Δm		
	-28	-29	-30
46 ^{•-}	100	68	
46a ^{•-}	100		72
46c ^{•-}	100	64	

^a Die Intensitäten sind auf Hauptprozess = 100 normiert.

Interessant ist auch die Frage, ob das hier dargestellte **46**^{•-} mit dem von Hill und Squires gefundenen $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Isomer (**44**^{•-}) identisch ist oder ob es sich um eine bisher unbekannte Spezies handelt. Obwohl für die Bildung von **44**^{•-} aus **45** einige komplizierte Umlagerungen nötig wären und dies daher nicht wahrscheinlich erscheint, drängt sich diese Frage auf, da **44**^{•-} ein langlebiges Radikalanion darstellt. Ein Vergleich der aus **43**^{*} und **45** erzeugten $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Spezies ist daher angebracht. Im Zuge dieser Studien wurden zwei weitere C_6H_8 -Isomere, 1,2-Dimethylencyclobutan (**47**)^{*} und 1,1'-Bi(cyclopropyliden) (**49**)^{*} mit einbezogen,

^{*} Auch 1'- ^{13}C -Methylenspiropentan (**45c**), 1,3-Dimethylencyclobutan (**43**), 1,2-Dimethylencyclobutan (**47**) und 1,1'-Bi(cyclopropyliden) (**49**) wurden von Sergei Kozhushkov und Armin de Meijere synthetisiert und für die beschriebenen Experimente bereitgestellt.

die **43** und **45** strukturell ähnlich sind und auch als $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Vorläufer dienen könnten. Die Umsetzung von **43** und $\text{O}^{\bullet-}$ liefert in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Hill und Squires^[110] $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ und C_6H_7^- zu gleichen Teilen. Analog zeigt auch **47** die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ (**48^{•-}**) und C_6H_7^- im Verhältnis 1:1. **49** hingegen bildet unter den gleichen Bedingungen zwar auch $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ (**50^{•-}**) und C_6H_7^- , jedoch ist die Intensität von $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ viel geringer als bei den anderen Erzeugungsmethoden, was sich in einem 1:10 Verhältnis von **50^{•-}** und C_6H_7^- widerspiegelt. Zur Klärung, ob die aus den Vorläufern **45**, **47** und **49** hergestellten $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Ionen mit dem schon früher

beobachteten Isomer **44^{•-}** identisch sind, oder ob dabei ein oder mehrere bisher unbekannte $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Anionen erzeugt wurden, wurden **44^{•-}**, **46^{•-}**, **48^{•-}** und **50^{•-}** verschiedenen massenspektrometrischen Experimenten unterzogen und die daraus gewonnenen Informationen über deren Gasphasenreaktivitäten miteinander verglichen.

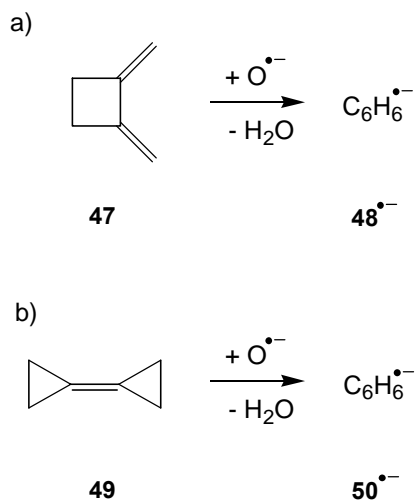


Abbildung 5-7: Erzeugung von a) $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ (**48^{•-}**) aus 1,2-Dimethylen-cyclobutan (**47**), b) $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ (**50^{•-}**) aus 1,1'-Bi(cyclopropyliden) (**49**).

5.2.1 CR^+ - und NR^+ -Massenspektren

Die stoßinduzierte Fragmentierung von Anionen ist im Vergleich zu dem Zerfall von Kationen im allgemeinen von geringer Effizienz und Anionen-Massenspektren zeigen meist nur wenige, schwache (oder keine) Signale der Fragmente. Ursache dafür ist, dass bei Anionen die Schwelle für den stoßinduzierten Elektronenverlust in der Regel unterhalb des Energiebedarfs möglicher Fragmentierungen liegt, so dass vor allem Neutralteilchen entstehen, die im CA-Experiment nicht erfasst werden. Wenn man jedoch Experimente durchführt, in denen die Anionen durch Elektronentransfer in Kationen überführt werden, so erhält man meist eine Vielzahl an intensiven Fragmenten. So wurden CR^+ - und NR^+ -Experimente erst kürzlich erfolgreich in der Strukturaufklärung von anionischen Kohlenstoffgerüsten angewendet.^[112] Die Spektren der *Charge Reversal*-Experimente der verschieden erzeugten $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Ionen sind in Abbildung 5-8 dargestellt.

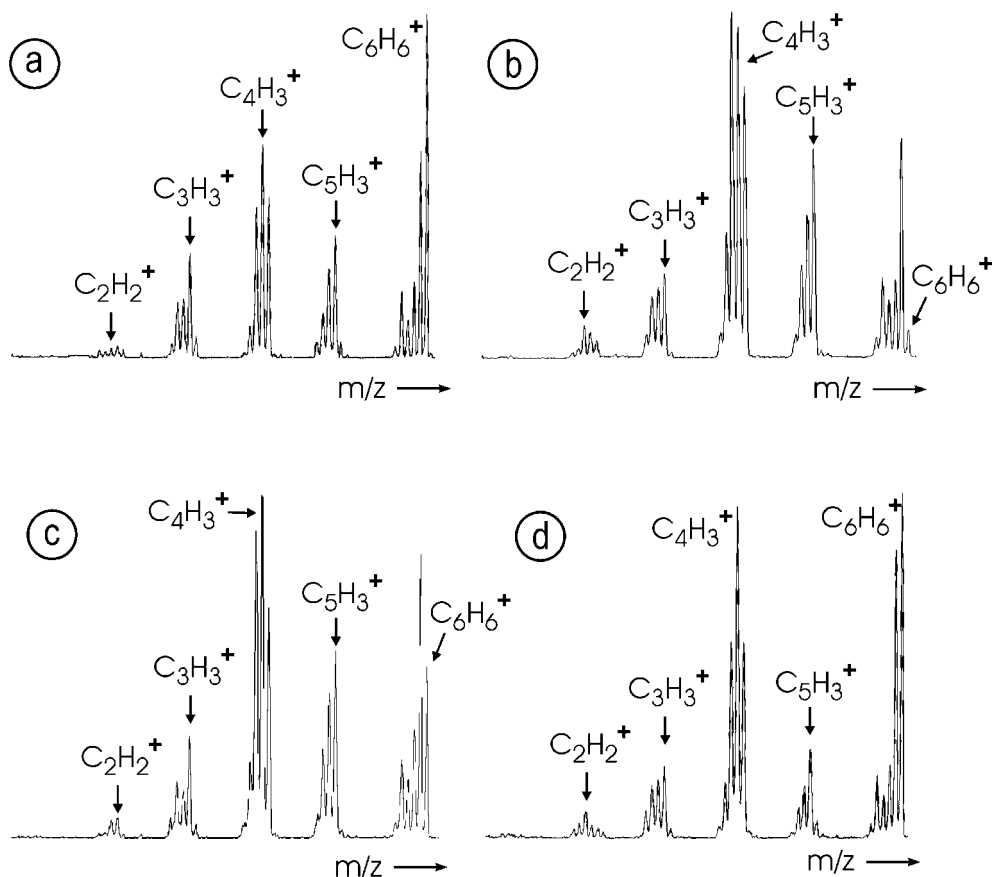


Abbildung 5-8: CR^+ -Massenspektren von B(1)-massenselektiertem C_6H_6^- : a) 44^- erzeugt aus 1,3-Dimethylencyclobutan (**43**), b) 46^- erzeugt aus Methylenspiropentan (**45**), c) 48^- erzeugt aus 1,2-Dimethylencyclobutan (**47**), d) 50^- erzeugt aus 1,1'-Bi(cyclopropylen) (**49**).

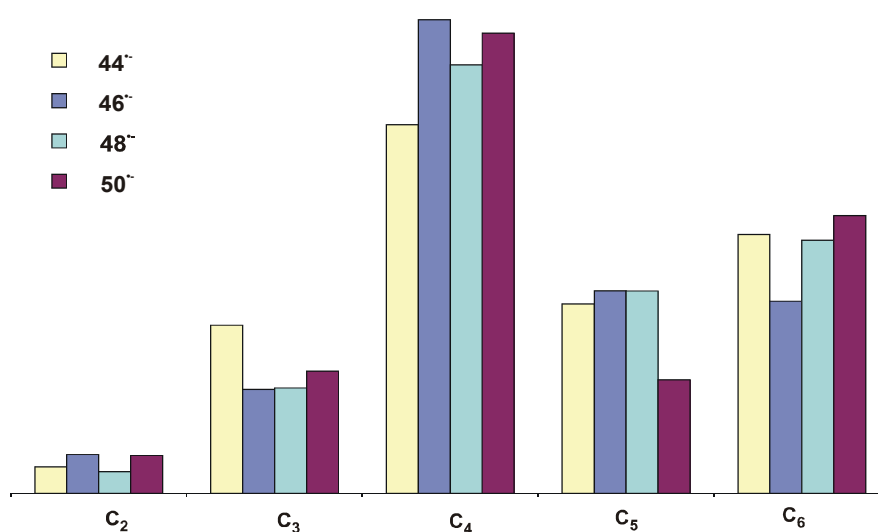


Abbildung 5-9: Gegenüberstellung der Fragmentgruppen C_m ($m = 2 - 6$) der CR^+ -Massenspektren von 44^- , 46^- , 48^- und 50^- , aufsummiert aus den Einzelfragmenten C_mH_n ($n = 0 - 6$) und normiert auf die Summe der Fragmente (ohne C_6H_6 -recovery signal).

Alle vier Spektren zeigen übereinstimmend eine reichhaltige Fragmentierung. Augenfällig sind einzig die Intensitätsunterschiede der *recovery signals*. So unterscheidet sich $46^{\bullet-}$ durch das äußerst geringe *recovery signal* deutlich von den anderen $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen. Für $44^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ dagegen stellt das $C_6H_6^{\bullet+}$ -Signal den *basepeak* dar. Die Fragmentierungen sind qualitativ für alle der erzeugten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen gleich, jedoch erscheinen die Intensitäten leicht unterschiedlich. Interessant ist ein Vergleich der Fragmentgruppen, also der Intensität der Summe der Signale jeweils einer C_m -Gruppe ($m = 2 - 6$). Die Unterschiede innerhalb der einzelnen C_m -Gruppen sind gering und - wenn vorhanden - nicht aussagekräftig, da je nach Messung leichte Schwankungen im Fragmentierungsmuster existieren. Eine Zusammenfassung der normierten und summierten Intensitäten (ohne *recovery signal*) ist in Abbildung 5-9 dargestellt. Die einzelnen Fragmentgruppen zeigen kaum Intensitätsunterschiede; Ausnahmen bilden nur die C_5 -Fragmente bei $50^{\bullet-}$ und die C_3 -Fragmente bei $44^{\bullet-}$. Die C_5 -Fragmente von $50^{\bullet-}$ treten im Vergleich zu den Fragmenten der anderen $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen mit annähernd halbiertem Intensität (55 %) auf. Dies kann als Hinweis auf eine zumindest teilweise Erhaltung der Gerüststruktur bei der Erzeugung der Ionen gewertet werden, da **49** als einzige der Vorläuferstrukturen keine Methylengruppen besitzt, die für die Abspaltung von C_1 -Fragmenten (bzw. Bildung von C_5H_n , $n = 0 - 5$) prädestiniert sind. Die Gruppe der C_3 -Fragmente ist für $44^{\bullet-}$ deutlich intensiver ausgeprägt (100 %) als bei den anderen Ionen $46^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ (65 %). Auf den ersten Blick erscheint nicht klar, was der Grund für diese bevorzugte Bildung von C_3 -Fragmenten ist; dennoch steht dieses Resultat im Einklang mit den weiter unten präsentierten Ergebnissen der CA-Experimente (s. Kapitel 5.2.2).

Analog wurden Experimente durchgeführt, bei denen die $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen zuerst in Neutralteilchen und dann in Kationen überführt wurden, sogenannte $^-\text{NR}^+$ -Experimente. Wie auch schon in den $^-\text{CR}^+$ -Spektren ergeben sich zahlreiche Fragmente, die qualitativ im wesentlichen übereinstimmen (Abbildung 5-10). Der markanteste Unterschied zwischen den Spektren der verschieden erzeugten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen liegt in den Intensitäten der *recovery signals*: Die Signale der Masse $m/z = 78$ sind für $46^{\bullet-}$ und $48^{\bullet-}$ wesentlich geringer als für $44^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$, woraus gefolgert werden kann, dass zumindest zwei verschiedene Isomere vorliegen müssen. Die Unterschiede der Intensitäten einzelner Fragmente sind wie im $^-\text{CR}^+$ gering und wenn vorhanden, nicht aussagekräftig. Der Vergleich der Intensitäten der Fragmentgruppen C_m ($m = 2 - 6$; ohne C_6H_6) zeigt hier im Gegensatz zum $^-\text{CR}^+$ keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Ionen (Abbildung 5-11). Das bedeutet, dass das Durchlaufen eines

Neutralteilchens die bei direkter Ladungsumkehr auftretenden Charakteristika der Strukturen verwischen lässt. Möglicherweise lagern also die Strukturen $44^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ bei der Neutralisation um. Erstellt man aus den $^-\text{CR}^+$ - und $^-\text{NR}^+$ -Spektren die entsprechenden Differenzspektren (NIDD = *neutral and ion decomposition difference*)^[21,113], so zeigt einzig $46^{\bullet-}$ ein positives *recovery signal*, wohingegen $44^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ negative *recovery signals* aufweisen. Das heißt, dass entweder für die letztgenannten Ionen ein Großteil der Fragmentierungen des Mutterions während des Neutralstadiums erfolgt, was für $46^{\bullet-}$ nicht der Fall ist, oder der Fank-Condon-Übergang für $44^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ ist effektiver als für $46^{\bullet-}$.^[113d]

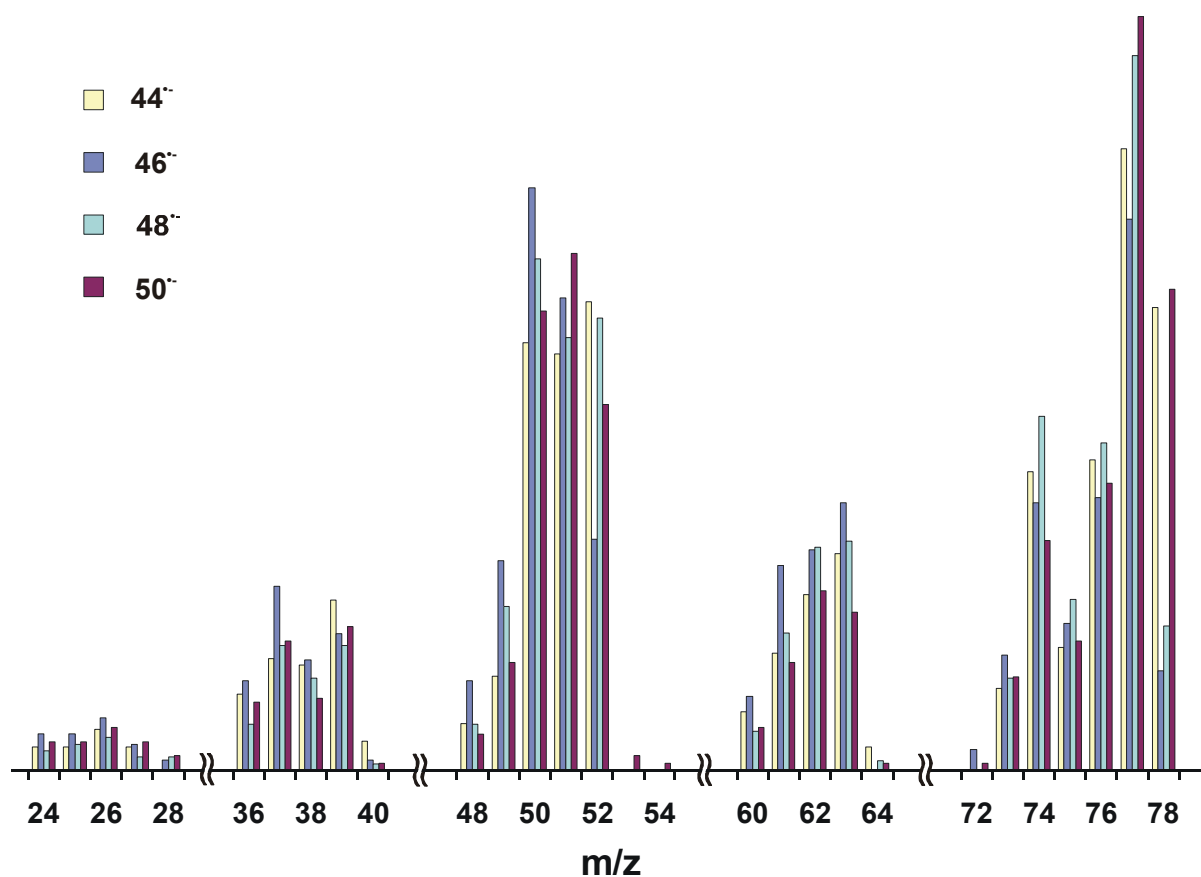


Abbildung 5-10: Gegenüberstellung der auf die Summe der Fragmente normierten Spektren der $^-\text{NR}^+$ -Experimente von $44^{\bullet-}$, $46^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$.

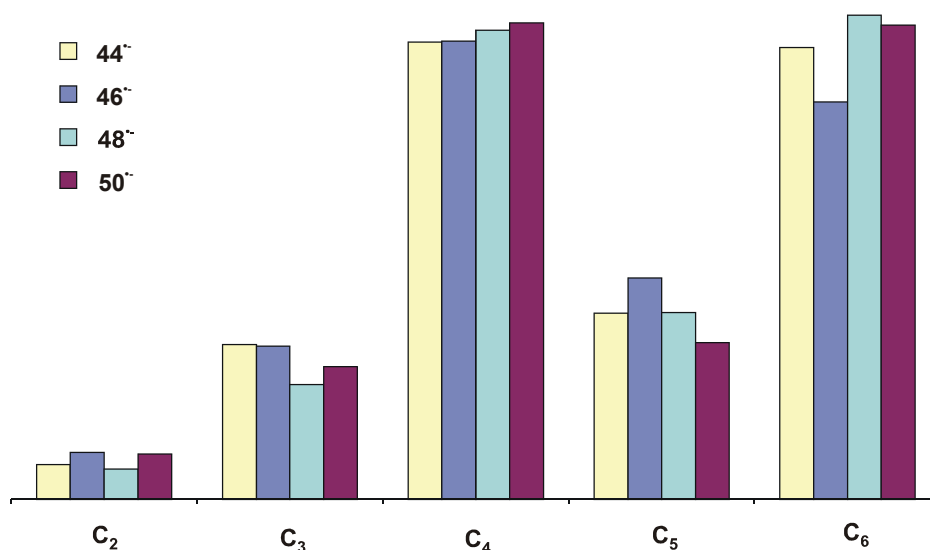


Abbildung 5-11: Gegenüberstellung der Fragmentgruppen C_m ($m = 2 - 6$) der ${}^{-}\text{NR}^+$ -Massenspektren von 44^- , 46^- , 48^- und 50^- , aufsummiert aus den Einzelfragmenten $C_m\text{H}_n$ ($n = 0 - 6$) und normiert auf die Summe der Fragmente (ohne C_6H_6 -recovery signal).

5.2.2 CA- und ${}^{-}\text{NR}^+$ -Massenspektren

Die oben beschriebenen Experimente liefern Hinweise darauf, dass es sich bei den untersuchten C_6H_6^+ -Ionen keineswegs in allen Fällen um identische Isomere handelt. Hier werden weitere Untersuchungen vorgestellt, die einerseits die Unterscheidbarkeit untermauern können und andererseits eventuell Hinweise auf die Strukturen der Isomere liefern könnten. Kollisionsaktivierte Zerfälle (CA) von Anionen liefern häufig keine bzw. intensitätsschwache Signale, da die Abspaltung eines Elektrons meist energetisch einfacher ist als ein Bindungsbruch. Bei Verzicht auf die doppelte Fokussierung des Ionenstrahls konnten hier für die zu untersuchenden Ionen dennoch Fragmentierungen mit ausreichenden Intensitäten detektiert werden. Die einfache Selektion der Ionen birgt jedoch die Gefahr der Entstehung von Artefakten.^[28] Da diese bevorzugt nahe der Mutterionenmasse auftreten, wurde dieser Bereich der Spektren bei der Interpretation außer Acht gelassen. Die Zerfälle der C_6H_6^+ -Ionen sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. 44^- unterscheidet sich deutlich von den anderen Strukturen, da nur dieses Ion eine Abspaltung von $\Delta m = 40$ zeigt, die hier sogar den Hauptprozess darstellt und zur Bildung eines C_3H_2^+ -Fragmentes führt. Dieser Verlust ist in Übereinstimmung mit den intensiven C_3 -Abspaltungen im ${}^{-}\text{CR}^+$ -Experiment und legt nahe, dass diese auf die Fragmentierung des Anions 44^- zurückzuführen sind. Die Bildung von C_3H_2^+ kann jedoch nicht unmittelbar aus der von Hill und Squires^[110] für 44^- postulierten 2,4-Dimethylencyclobutan-1,3-diylanion-Struktur abgeleitet werden, sondern deutet eher auf

eine 2,4-*exo*-Dimethylencyclobutylidencarbon-Struktur oder 1-Methylen-3-vinylidencarbon-cyclobutan-Struktur, die aus **43** durch Abstraktion beider Wasserstoffatome vom selben Kohlenstoffatom gebildet werden können (Abbildung 5-5). Die Bildung einer dieser beiden Strukturen ist nicht unwahrscheinlich, zumal die von Hill und Squires^[110] für **44⁻** aufgeführten Hinweise auf die 2,4-Dimethylencyclobutan-1,3-diylanion-Struktur nur indirekt sind. Zudem ist von **O⁻** bekannt, dass zur Bildung von H₂O bevorzugt beide Wasserstoffatome von einem Kohlenstoffzentrum abstrahiert werden,^[114] was auch in dieser Arbeit für **45** bestätigt wird. Die Untersuchungen der H₂⁺-Abstraktion aus **45** lassen vermuten, dass es sich bei **44⁻** eher um die 2,4-*exo*-Dimethylencyclobutylidencarbon-Struktur handelt als um eine 1-Methylen-3-vinylidencarbon-cyclobutan-Struktur, da hier analog die Abstraktion am sp³-Kohlenstoff gegenüber der am sp²-Zentrum bevorzugt sein sollte, wie auch für das Methylencyclopropan gefunden wurde.^[111b] Jedoch ist nicht völlig auszuschließen, dass das hier beobachtete C₃H₂⁻ das Produkt einer mit der Fragmentierung gekoppelten Umlagerung ist, denn nur so sind auch einige der anderen, weniger intensiven Abspaltungen zu erklären. Das CA-Spektrum des aus **43** erzeugten C₆H₆⁻-Isomers (**44⁻**) deutet also darauf hin, dass es sich um eine 2,4-*exo*-Dimethylencyclobutylidencarbon-Struktur handelt, wobei jedoch das zuvor postulierte 2,4-Dimethylencyclobutan-1,3-diylanion und das 1-Methylen-3-vinylidencarbon-cyclobutanion nicht ausgeschlossen werden können.

Das CA-Spektrum von Struktur **46⁻** zeigt, wie bereits oben diskutiert, als Hauptprozess die Bildung von C₄H₂⁻. Dabei unterscheidet sich diese Abspaltung deutlich von den C₄H₂⁻-Fragmenten der Isomere **48⁻** und **50⁻**, da hier ein sehr starker *kinetic energy release* auftritt, der zu einer charakteristischen Peakform mit *dished top* führt. Folglich ist die Bildung von C₄H₂⁻ aus **46⁻** einem stark exothermen Prozess zuzuordnen, und **48⁻** und **50⁻** bilden auf andere Weise C₄H₂⁻, was den Schluss zulässt, dass es sich bei **46⁻** einerseits und **48⁻** bzw. **50⁻** andererseits um verschiedene Isomere handelt. Dies findet auch Bestätigung durch das übrige Fragmentierungsmuster von **46⁻**, das sich von den anderen Isomeren unterscheidet; insbesondere ist die Bildung von C₄H⁻ ($\Delta m = 29$) für **46⁻** viel stärker ausgeprägt als in irgendeinem anderen der Isomere. **48⁻** zeigt als einziges der Isomere die Entstehung von C₄H₂⁻ als alleinigen Reaktionskanal. **50⁻** weist neben dem C₄H₂⁻ als Hauptfragment noch geringe Anteile von C₄H⁻, C₄H₄⁻, C₅H₃⁻ und C₅H₄⁻ auf. Das Fragmentierungsverhalten der C₆H₆⁻-Ionen macht diese also voneinander unterscheidbar, ohne aber direkte Rückschlüsse auf die einzelnen Strukturen zuzulassen.

Tabelle 5-2: Massendifferenzen (Δm in amu) der kollisionsaktivierten Zerfälle (CA) von $44^{\bullet-}$, $46^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$.^a

	Δm							
	-14	-15	-16	-26	-27	-28	-29	-40
$44^{\bullet-}$	4	9	3		17		2	100
$46^{\bullet-}$						100	68	
$48^{\bullet-}$						100		
$50^{\bullet-}$	12	7		16		100	5	

^a Die Intensitäten sind auf Hauptprozess = 100 normiert.

Weitere Anionenspektren wurden in Form von $^{\bullet-}\text{NR}^-$ -Massenspektren aufgenommen, die Auskunft über korrespondierende Neutralteilchen geben können. Die Intensitäten der resultierenden Fragmente sind jedoch noch geringer als bei den CA-Experimenten, da zusätzlich zu der oben beschriebenen Problematik des Fragmentierungsverhaltens insbesondere die Reionisation sehr ineffektiv verläuft, weil in einem Hochenergiestoß ein Elektron auf ein Neutralteilchen übertragen werden muss. Um annähernd ausreichende Ionenintensitäten zu erhalten, wurden die Ionen auch hier mit nur einem Sektor selektiert. Die prominenten Fragmente der gemessenen $^{\bullet-}\text{NR}^-$ -Massenspektren sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-3: Prominente Fragmente der Neutralisations-Reionisations-Spektren ($^{\bullet-}\text{NR}^-$) von $44^{\bullet-}$, $46^{\bullet-}$, $48^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$.^a

	Fragment-Ionen								
	$\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$	C_6H_5^-	C_6H_3^-	C_6H^-	C_5H_3^-	$\text{C}_5\text{H}_2^{\bullet-}$	C_5H^-	C_4H^-	$\text{C}_3\text{H}_2^{\bullet-}$
$44^{\bullet-}$	100	46	31	19	13	19	21	18	(≤ 8) ^b
$46^{\bullet-}$	100	44	46	32	31	37	12	70	16
$48^{\bullet-}$	100	44	44	36	20	20	16	31	(≤ 11) ^b
$50^{\bullet-}$	100	13	(≤ 3) ^b	(≤ 3) ^b	(≤ 3) ^b	5	(≤ 3) ^b	(≤ 3) ^b	(≤ 3) ^b

^a Die Intensitäten sind auf Hauptprozess = 100 normiert.^b Die eingeklammerte Zahl gibt die Intensität des Rauschen in % relativ zum Hauptprozess an.

Die Spektren aller vier $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Ionen zeigen als Basispeak das *recovery signal* $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$. Folglich sind alle hier untersuchten Isomere in C_6H_6 -Neutralteilchen überführbar, welche gewisse Elektronenaffinitäten besitzen (also nicht Benzol entsprechen). Es kann jedoch nicht ent-

den werden, ob es sich in allen Fällen um das gleiche oder um bis zu vier verschiedene Neutralteilchen handelt, da die detektierten Fragmentierungen nur geringe Unterschiede aufweisen. Einzig die Intensität des *recovery signals* ist für $50^{\bullet-}$ wesentlich höher als für die anderen $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ionen. Aus den unterschiedlichen Höhen der *recovery signals* können aber keine Rückschlüsse auf unterschiedliche Neutralteilchen gezogen werden, da das Verhältnis von *survivor* zu Fragmenten im NR^- einerseits durch experimentelle Gegebenheiten, wie z. B. Quellendruck und andererseits durch die verschiedenen $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ausgangsverbindungen beeinflusst werden kann. Vergleicht man jedoch die Fragmente der Anionen-CA-Spektren mit denen der NR^- -Spektren, so fällt auf, dass der CA-Hauptverlust aus $44^{\bullet-}$, das $C_3H_2^{\bullet-}$ -Fragment, im NR^- -Spektrum nicht mehr auftritt (bzw. nur eine maximale Intensität von 8 % hat, welche der Höhe des Rauschens entspricht). Dieser Befund legt die Schlussfolgerung nahe, dass das reionisierte $C_6H_6^{\bullet-}$ -Ion nicht mehr der Struktur des ursprünglichen $44^{\bullet-}$ entspricht, da sonst auch im NR^- ein zumindest nicht zu vernachlässigendes $C_3H_2^{\bullet-}$ -Signal zu erwarten wäre. Demnach lagert sich $44^{\bullet-}$ auf der Stufe des Neutralteilchens um, was sich mit dem oben beschriebenen Vergleich der NR^+ - und CR^+ -Spektren deckt. Es kann jedoch keinerlei Aussage über die Struktur des Neutralteilchens gemacht werden und auch nicht entschieden werden, ob die aus $44^{\bullet-}$ erzeugte C_6H_6 -Neutralteilchenstrukturen einem der anderen Isomere entspricht.

5.2.3 Zusammenfassung

Zur besseren Übersicht sind die Unterscheidungskriterien der einzelnen Isomere in Tabelle 5-4 zusammengefasst. Zeigen in den CR^+ -Spektren die einzelnen Isomere bereits unterschiedliches Verhalten, so verwischt sich dieses zunehmend in den NR^+ -Experimenten. Offenbar lagern (zumindest) $44^{\bullet-}$ und $50^{\bullet-}$ als Neutralteilchen um, so dass die Fragmentierung im NR^+ uncharakteristisch ist. Die CA-Experimente hingegen geben für alle vier Ionen verschiedene Spektren, die teilweise strukturindikativ sind. Dies steht in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 5.1 gezogenen Schluss, dass insbesondere Anionenspektren wertvoll für die Charakterisierung von Isomeren sind. Die NR^- -Spektren weisen zwar keine charakteristischen Unterschiede auf, jedoch zeigen sie, dass alle Isomere in Neutralteilchen überführbar sind, die positive Elektronenaffinitäten besitzen. Für $44^{\bullet-}$ bestätigt das NR^- den Hinweis auf eine Umlagerung des korrespondierenden Neutralteilchens.

Tabelle 5-4: Übersicht zu den Charakteristika der einzelnen Massenspektren der untersuchten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Anionen.

	44^{•-}	46^{•-}	48^{•-}	50^{•-}
$^-CR^+_{recovery\ signal}$	Hauptprozess	schwach	intensiv	Hauptprozess
$^-CR^+_{Fragmente}$	C ₃ intensiver	o	o	C ₅ schwächer
$^-NR^+_{recovery\ signal}$	intensiv	schwach	schwach	intensiv
$^-NR^+_{Fragmente}$	o	o	o	o
CA _{C₄H₂^{•-}}	-	Hauptprozess	Hauptprozess	Hauptprozess
CA _{C₄H⁻}	schwach	intensiv	-	schwach
CA _{C₃H₂^{•-}}	Hauptprozess	-	-	-
$^-NR^-_{recovery\ signal}$	Hauptprozess	Hauptprozess	Hauptprozess	Hauptprozess
$^-NR^-_{Fragmente}$	o	o	o	o

o durchschnittliche Intensität / uncharakteristisch

- kein Signal

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es mit den hier beschriebenen Experimenten möglich ist, die vier aus verschiedenen Vorläufern erzeugten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Anionen voneinander zu unterscheiden. Die Tatsache, dass auf diese Weise neben der von Hill und Squires^[110] beschrieben $C_6H_6^{\bullet-}$ -Spezies noch drei weitere langlebige $C_6H_6^{\bullet-}$ -Isomere nachgewiesen werden konnten, ist äußerst bemerkenswert, da bis zu dieser, vor kurzem erschienenen Veröffentlichung noch kein C_6H_6 -Molekül mit einer positiven Elektronenaffinität nachgewiesen war. Auch wenn gezeigt werden konnte, dass es sich um vier verschiedene Strukturen handelt, gestaltet sich die Strukturaufklärung selbst äußerst schwierig. Für das Isomer **46^{•-}** konnte durch Markierungsexperimente gezeigt werden, dass es mit hoher Selektivität aus **45** durch Abstraktion von H_2^+ aus dem methylen-substituierten Cyclopropylring entsteht. Kollisionsaktivierungsexperimente zeigen selektive Fragmentierungen, was den Schluss zulässt, dass bei der Bildung von **46^{•-}**, wenn überhaupt nur, gezielte Umlagerungen ablaufen können. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden ist beispielsweise ein 1,2-Propadienylidencyclopropanradikalanion-Struktur für **46^{•-}**. Für **44^{•-}** liefert das CA-Spektrum Hinweise darauf, dass nicht das 2,4-Dimethylencyclobutan-1,3-diylanion, sondern eher das Divinylcyclobutylidencarbenanion oder das 1-Methylen-3-vinylidencarbencyclobutanion gebildet wird, wobei erstes auf

Grund der Reaktivität von $O^{\bullet-}$ als wahrscheinlicher angenommen werden kann. Um jedoch den hier erzeugten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Isomeren eindeutig Strukturen zuzuordnen, bedarf es noch weiterer Studien. Zum einen könnten zusätzliche Markierungsexperimente Hinweise auf die Strukturen liefern, andererseits kann insbesondere von der Anwendung theoretischer Methoden Aufschluss erwartet werden. Dabei sollten auch weitere Strukturen in Betracht gezogen werden, wie beispielsweise ein Fulvenradikalanion.

5.3 C_6H_6/Fe^+

Nachdem gezeigt wurde, mit welchen massenspektrometrischen Methoden es möglich ist, kationische bzw. anionische C_6H_6 -Isomere voneinander zu unterscheiden, wird hier eine kurze Studie zur Charakterisierung von metallgebundenen C_6H_6 -Isomeren vorgestellt. Als Modellsysteme wurden dazu stellvertretend drei Fe^+ -Komplexe untersucht: a) Benzol/ Fe^+ (**3**/ Fe^+) als Vertreter aromatischer Liganden, b) 2,4-Hexadiin/ Fe^+ (**51**/ Fe^+) als Vertreter offenkettiger Strukturen und c) Fulven/ Fe^+ (**52**/ Fe^+) als Vertreter für cyclische, aber nicht-benzoide Strukturen. Zur Erzeugung dieser Komplexe wurden $Fe(CO)_5$ und die entsprechenden organischen Liganden Benzol, 2,4-Hexadiin oder ein Fulvenvorläufer in die Ionenquelle gebracht und einer chemischen Ionisation unterzogen. Da Fulven äußerst instabil ist, wurde dieser Ligand direkt im Einlasssystem des Massenspektrometers aus 5-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)cyclopentadien erzeugt. Aus der kondensierten Phase ist bekannt, dass 5-(*N,N*-Dimethylaminomethyl)cyclopentadien durch Eliminierung leicht Fulven bildet und folglich wird hier davon ausgegangen, dass es sich bei der Struktur des erzeugten C_6H_6 tatsächlich um Fulven handelt.^[104] Alle drei Komplexe wurden MI- und CA-Experimenten unterworfen.

Tabelle 5-5: Massendifferenzen (Δm in amu) der Zerfälle (MI) der metastabilen Fe^+/C_6H_6 -Komplexe Benzol/ Fe^+ (**3**/ Fe^+), 2,4-Hexadiin/ Fe^+ (**51**/ Fe^+) und Fulven/ Fe^+ (**52**/ Fe^+).^a

	Δm		
	-2	-26	-78
3 / Fe^+			100
51 / Fe^+	5	82	13
52 / Fe^+	6		94

^a Die Intensitäten sind auf Summe = 100 normiert.

Die Produkte der metastabilen Komplexe $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$, $\mathbf{51}/\text{Fe}^+$, $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ sind in Tabelle 5-5 zusammengestellt. $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$ zeigt ausschließlich den Verlust des Liganden und keinerlei Fragmentierung, was auf die hohe Stabilität des Benzols zurückgeführt werden kann. Hingegen zeigt $\mathbf{51}/\text{Fe}^+$ nur 13% Ligandenverlust und vornehmlich Fragmentierung des Liganden. Der neben der Abspaltung von H_2 dominierende Verlust von C_2H_2 kann dabei nicht durch einfachen Bindungsbruch erfolgen, sondern es muss zuvor mindestens ein Wasserstofftransfer stattfinden. $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ zeigt neben dem dominierenden C_6H_6 -Ligandenverlust den Verlust von molekularem Wasserstoff. Auch wenn diese Fragmentierungen nicht unmittelbar als strukturcharakteristisch angesehen werden können, so sind alle drei Ionen doch eindeutig voneinander unterscheidbar. Die CA-Experimente bestätigen diese Schlussfolgerung (Tabelle 5-6). Die Hauptverluste sind für die einzelnen Isomere jeweils identisch mit denen im MI-Spektrum: $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$ und $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ zeigen primär Ligandenverlust, wohingegen $\mathbf{51}/\text{Fe}^+$ als dominante Fragmentierung den Verlust von C_2H_2 vorweist. Obwohl $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$ und $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ die gleiche Hauptfragmentierung zeigen, sind die CA-Spektren anhand der anderen Fragmente zu unterscheiden. So führt die Stoßaktivierung von $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$ beispielsweise zu einem sehr intensiven H^\bullet -Verlust, der für $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ viel weniger bedeutend ist. Umgekehrt zeigt $\mathbf{3}/\text{Fe}^+$ nur 1% H_2 -Verlust, aber für $\mathbf{52}/\text{Fe}^+$ ist dieser Kanal mit 13% deutlich ausgeprägter.

Tabelle 5-6: Massendifferenzen (Δm in amu) der stoßaktivierten Zerfälle (CA) der $\text{Fe}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ -Komplexe Benzol/ Fe^+ ($\mathbf{3}/\text{Fe}^+$), 2,4-Hexadiin/ Fe^+ ($\mathbf{51}/\text{Fe}^+$) und Fulven/ Fe^+ ($\mathbf{52}/\text{Fe}^+$).^a

	Δm								
	-1	-2	-15	-26	-27	-28	-40	-53	-78
$\mathbf{3}/\text{Fe}^+$	84	1			24	4	5	34	100
$\mathbf{51}/\text{Fe}^+$	2	11	1	100	1	1	2	4	23
$\mathbf{52}/\text{Fe}^+$	25	13	1	3	32	9	11	42	100

^a Die Intensitäten sind auf Hauptprozess = 100 normiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die drei Fe^+ -gebundenen C_6H_6 -Isomere sowohl mittels MI- als auch mittels CA-Experimenten unterscheidbar sind. Die dabei auftretenden Fragmente sind allerdings nur bedingt strukturcharakteristisch, da kaum direkte Bindungsbrüche, sondern vornehmlich Fe^+ -vermittelte Fragmentierungen erfolgen. Die Unterscheidungskriterien fallen in den MI-Spektren im Vergleich zu den CA-Spektren deutlicher

aus, da die höhere energetische Anregung im kollisionsaktivierten Prozess für alle Isomere auch schwerer erreichbare Reaktionskanäle zugänglich macht.

Der Vergleich der Charakterisierung der $\text{Fe}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ -Isomere mit denen der C_6H_6^+ -Isomere zeigt, dass die Fe^+ -gebundenen Isomere durch vergleichsweise einfache Experimente unterschieden werden können. Die Durchführung der anspruchsvollen $^+\text{CR}^-$ -Experimente zur Charakterisierung der metallfreien Isomere hat jedoch den Vorteil, dass dabei charakteristische Fragmente gebildet werden. Dennoch kann ionisiertes Fulven mittels $^+\text{CR}^-$ -Experimenten nicht von ionisiertem Benzol unterschieden werden, wohingegen dies für die Fe^+ -gebundenen Spezies möglich ist. Die metallionengebundenen Spezies lassen sich also durch einfache Experimente unterscheiden, auch wenn diese Methode sicherlich nicht für alle Liganden anwendbar ist und scheitert, wenn die Liganden strukturell sehr ähnlich sind und das Metall gleiche Abspaltungen für die isomeren Liganden vermittelt, wie z. B. die H_2 -Abspaltung sowohl aus $\text{Fe}^+/1,4$ -Dihydronaphthalin als auch aus $\text{Fe}^+/1,2$ -Dihydronaphthalin in Kapitel 3.2.1.

5.4 $\text{C}_8\text{H}_6^{2+}$

Polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) wird auf Grund ihrer Toxizität und ihrem gleichzeitig weitverbreiteten Auftreten als Produkte der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen eine wichtige Bedeutung im Bezug auf Umweltaspekte zugeschrieben.^[115] Außerdem wird vermutet, dass PAK für die interstellaren Absorptionsbanden im Infrarot-Bereich verantwortlich sind.^[116] Folglich besteht erhebliches Interesse an den Mechanismen der Bildung und des Abbaus von PAK sowohl aus grundsätzlichen als auch aus analytischen Gründen.

Die Massenspektrometrie von PAK wird bereits seit Jahrzehnten untersucht. Typischerweise zeigen ionisierte PAK sehr intensive Mutterionen und nur wenige Fragmentierungsprodukte,^[117] da sie über sehr stabile Kohlenstoffgerüste verfügen, in denen der Bruch von C-C-Bindungen fast immer zum Verlust der (partiellen) Aromatizität führt. Etliche Anstrengungen wurden unternommen, um isomere PAK durch Massenspektrometriemethoden zu unterscheiden,^[63a,118] aber dieses Unterfangen ist in keiner Weise trivial. Beispielsweise wurden die gleichen Fragmentierungen in den CA-Spektren von zahlreichen Isomeren gefunden und auch die Tochterionen zeigten gleiche Fragmentierungen.^[119] Die

Ähnlichkeit der Fragmentierungsmuster wurde als Hinweis auf eine Isomerisierung der meisten PAK bei der Ionisation zu einer gemeinsamen Struktur oder einem gemeinsamen Strukturgemisch gewertet. Neben Benzol^[100] als Grundstruktur wurde besonderes Interesse auf das ionisierte Naphthalin gerichtet, das im unimolekularen Zerfall Acetylen verliert. Diese Reaktion kann als Prototyp der PAK-Fragmentierung angesehen werden.^[101,118,119]

Trotz intensiver Untersuchungen ist die Struktur des Produkt-Ions $C_8H_6^{*+}$ immer noch umstritten. Lifshitz und Mitarbeiter^[102] haben kürzlich Studien zur Aufklärung der Natur von $C_8H_6^{*+}$ betrieben, wobei sie drei verschiedene Strukturen in Betracht zogen. Die Kombination von theoretischen Rechnungen und experimentellen Daten impliziert, dass ionisiertes Benzocyclobutadien **53**⁺ genauso wie das Phenylacetylenion **54**⁺ auf Grund von energetischen Überlegungen plausible Produkte sind, während 1-Methylenbenzocyclopropen **55**⁺ ausgeschlossen werden kann (Abbildung 5-2). Die Bildung von Benzocyclobutadien wurde von diesen Autoren favorisiert, da **53**⁺ um 4 kcal/mol stabiler ist als **54**⁺; jedoch ist diese Energiedifferenz geringer als der Fehler des experimentell bestimmten Schwellenwertes für den Acetylenverlust aus ionisiertem Naphthalin.^[120] Außerdem sollte die Bildung von **53**⁺ gegenüber der von **54**⁺ kinetisch bevorzugt sein, da vor der Fragmentierung keine Wasserstoffverschiebung nötig ist, wie es für **54**⁺ der Fall wäre.^[102] Das letzte Argument wird jedoch durch den Befund widerlegt, dass bei isotopenmarkierten Naphthalinionen noch vor dem Verlust von Acetylen sowohl kompletter H/D- als auch $^{12}C/^{13}C$ -Austausch stattfindet.^[121]

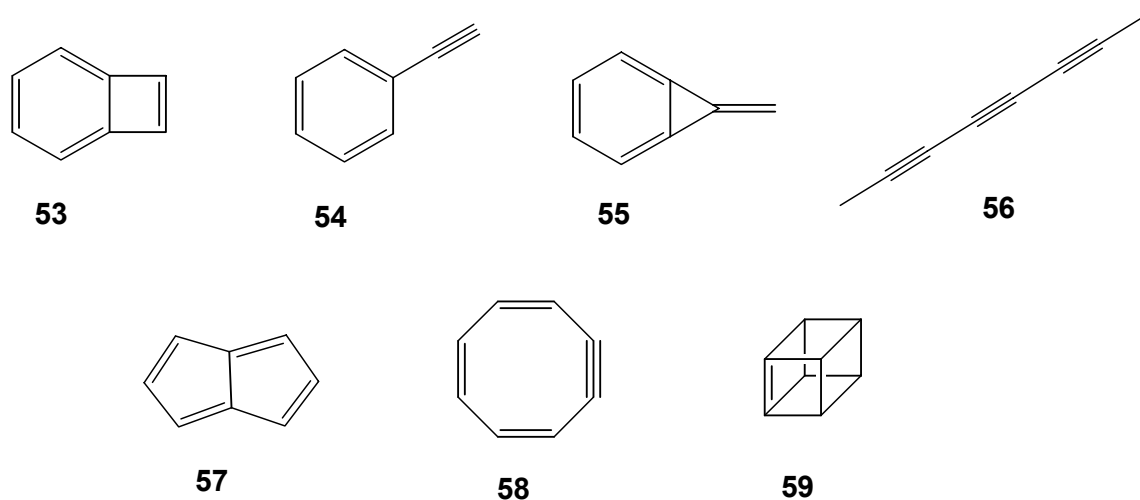


Abbildung 5-12: Einige C_8H_6 -Isomere.

Hier soll nun eine Studie vorgestellt werden, die es ermöglicht, isomere $\text{C}_8\text{H}_6^{*\pm}$ -Ionen durch *Charge Reversal* (CR) von der kationischen zur anionischen Verbindung zu unterscheiden. Wie schon in Kapitel 5.1 für C_6H_6^+ -Ionen gezeigt werden konnte, ist der entscheidende Unterschied zwischen dieser und anderen Methoden, wie Kollisionsaktivierung (CA) oder Neutralisation-Reionisation (NR), dass Ladungsumkehrreaktionen von Kationen eine verstärkte Neigung zur Bildung von charakteristischen Fragmenten zeigen. Da sehr wahrscheinlich Umlagerungen bei der Bildung von $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ erfolgen, werden nicht nur 53^{*+} und 54^{*+} , sondern auch einige zusätzliche Vorläufer, die keine Sechsringstrukturen besitzen, in die Untersuchung mit einbezogen, z. B. das acyclische $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Ion 56^{*+} und die cyclischen Ionen 57^{*+} oder 58^{*+} . Selbst dreidimensionale Strukturen wie 59^{*+} sind vorstellbar,^[122,123] deren Untersuchung würde aber weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.^[124]

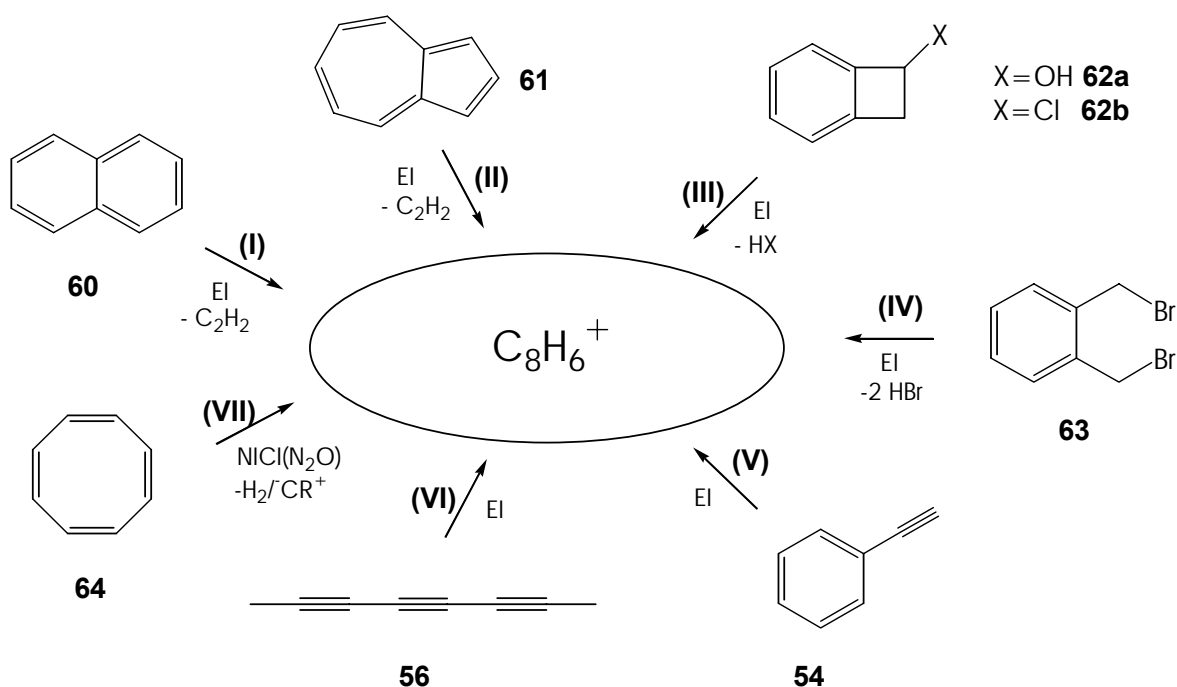


Abbildung 5-13: Methoden I -VII zur Erzeugung von $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Isomeren aus verschiedenen Vorläufern. Methode VII erlaubt auch die Erzeugung von $\text{C}_8\text{H}_6^{*-}$.

In Anbetracht der Vielzahl von C_8H_6 -Strukturen und der daraus erwachsenden Komplexität, die eine vollständige Untersuchung mit sich bringen würde,^[124] sollen zuerst die Gründe für die getroffene Auswahl an Vorläufern (s. Abbildung 5-13) dargelegt werden. Durch Verlust von Acetylen aus ionisiertem Naphthalin (Methode I) erhält man das hier zu untersuchende Ion. Ältere Markierungsexperimente^[125] deuten darauf hin, dass die dissoziative Ionisation von Azulene (Methode II) einen Zugang zu cyclischen Isomeren gewähren könnte, die keine

Sechsringstruktur haben, wie z. B. ionisiertes Pentalen (**57**^{•+}). Dissoziative Ionisation von Benzocyclobutenderivaten (Methode III) könnte das Benzocyclobutadienion (**53**^{•+}) liefern. Man beachte, dass die in den Massenspektren dokumentierten Fragmentierungen des Hydroxy- (**62a**) und des Chlorderivates (**62b**) innerhalb der experimentellen Fehler identisch sind, hier aber nur auf Letzteres Bezug genommen wird, da dieses deutlich bessere C₈H₆^{•+}-Intensitäten aufweist. Ein ähnliches Kohlenstoffgerüst wird möglicherweise durch dissoziative Ionisation von 1,2-Di-(brommethyl)-benzol **63** (Methode IV) gebildet, wenn auch das resultierende C₈H₆^{•+}-Ion keinen intakten Vierring besitzen muss. Es wird angenommen, dass bei der Ionisation von Phenylacetylen (Methode V) das intakte Molekülion **54**^{•+} entsteht.^[126] Auch 2,4,6-Octatriin (**56**), als Vertreter der acyclischen Isomere, sollte vermutlich durch Ionisation (Methode VI) das entsprechende intakte Molekülion bilden. Die Spektren der C₈H₆^{•+}-Spezies, die durch dissoziative Ionisation von 2,7-Dichlorocta-3,5-diin erzeugt wurden (nicht gezeigt), unterscheiden sich von den Spektren des über Methode VI gewonnenen Produktes, sind aber fast identisch mit den Spektren der Produkte von Methode I und II. Dies legt nahe, dass das Chlorderivat bei der dissoziativen Ionisation in das gleiche Isomer umwandelt wird wie Naphthalin.^[127] Die chemische Ionisation von Cyclooctatetraen **64** im Anionenmodus (Methode VII, s. Abschnitt 5.4.4) wird als eine Herstellungsmethode für C₈H₆^{•+} mit Cyclooctangerüst betrachtet, z. B. **58**^{•+}. An dieser Stelle soll jedoch betont werden, dass nicht vorausgesetzt werden kann, dass die Ionenstrukturen direkt die Vorläuferstrukturen widerspiegeln. Im Gegenteil, zuerst wird hier davon ausgegangen, dass das Resultat jeder Methode *per se* unbekannt ist. Die massenselektierten Ionen wurden mit verschiedenen massenspektrometrischen Techniken untersucht, um unterschiedliche strukturelle Motive gegebenenfalls erkennbar zu machen.

Die folgenden Abschnitte sind so organisiert, dass nacheinander die mit verschiedenen massenspektrometrischen Experimenten erhaltenen Ergebnisse beschrieben werden und nicht jeder Vorläufer einzeln diskutiert wird. Deshalb bildet die Beschreibung des C₈H₆^{•-}-Anions, das durch chemische Ionisierung von Cyclooctatetraen mit N₂O (Methode VII) gewonnenen wurde, einen eigenen Abschnitt. Wenn nicht anders bemerkt, wird der Wasserstoffgehalt der Produkt-Ionen vernachlässigt und aus Gründen der Vereinfachung nur die Fragmentierung des Kohlenstoffgerüsts betrachtet, z. B. C₈H_n⁺, C₇H_n⁺, C₆H_n⁺ etc. (n = 0 – 6).

5.4.1 MI-, CA- und CS- Massenspektren

Obwohl die Spektren der metastabilen (MI) und kollisionsaktivierten (CA) $C_8H_6^{*+}$ -Ionen, die mit Hilfe der Methoden I-IV erzeugt wurden, einige Unterschiede aufweisen, kann keines der Spektren als strukturiagnostisch angesehen werden. Die Fragmentierungsmuster sind qualitativ ähnlich und unterscheiden sich nur insofern, als dass die Intensitäten von einzelnen Fragmentgruppen variieren. Acetylenverluste dominieren die MI-Spektren aller untersuchten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen (nicht gezeigt) und auch die CA-Spektren sind recht ähnlich (Abbildung 5-14).

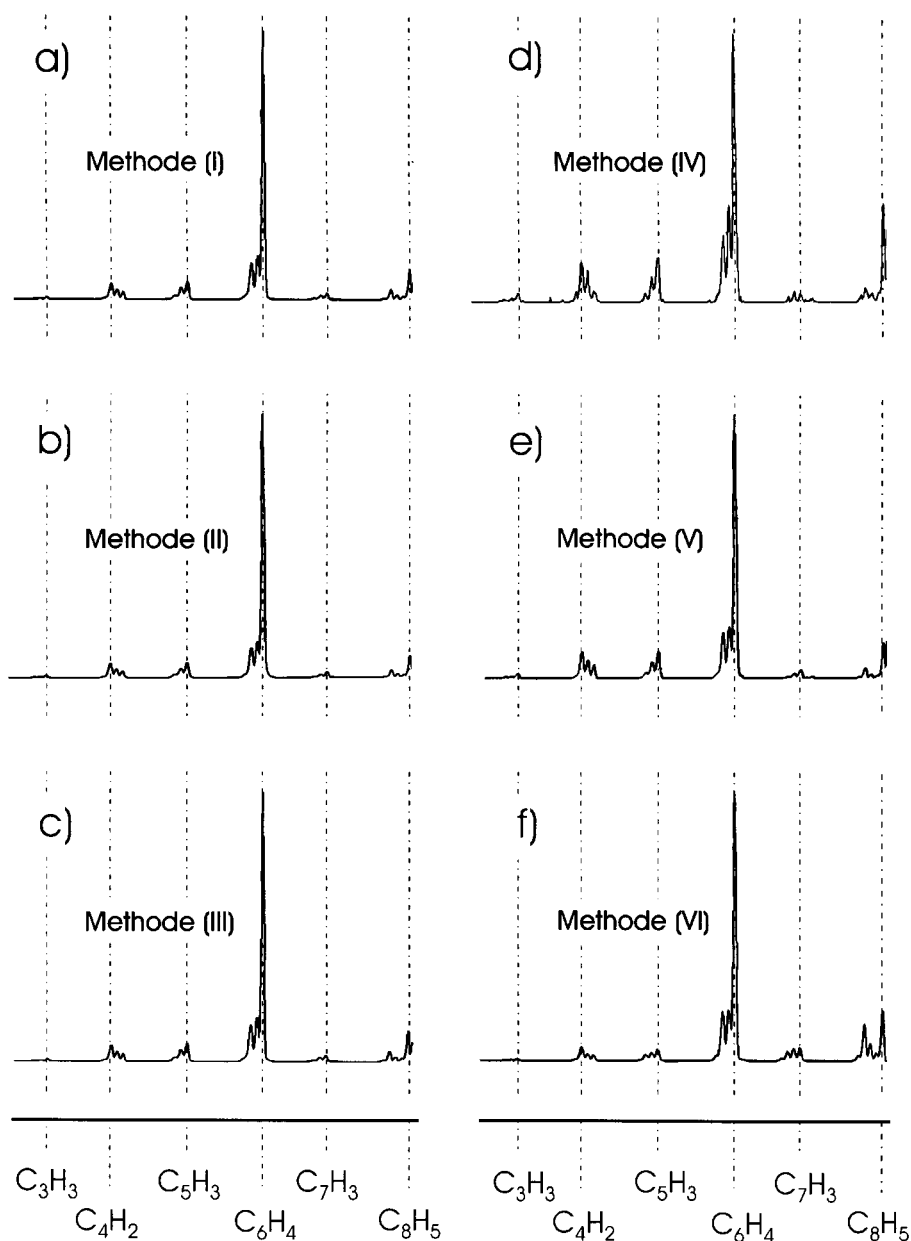


Abbildung 5-14: Stoßaktivierungs-Massenspektren (CA, He 80 % T) von B(1)/E(1) massenselektiertem $C_8H_6^{*+}$, das erzeugt wurde aus a) Naphthalin (**60**), (Methode I), b) Azulen (**61**), (Methode II), c) 1-Chlorbenzocyclobuten (**62b**), (Methode III), d) 1,2-Di-(brommethyl)-benzol (**63**), (Methode IV), e) Phenylacetylen (**54**), (Methode V) und f) 2,4,6-Octatriin (**56**), (Methode VI).

Ein geringer Unterschied zu den übrigen Spektren ist in Abbildung 5-14f zu sehen, in der die Gruppe der $C_7H_n^+$ -Fragmente etwas stärker hervortritt als in den anderen Spektren. Diese Beobachtung kann auf die Auswirkungen der Gegenwart einer Methylgruppe des Triinvorläufers zurückgeführt werden. Trotzdem sind diese Unterschiede eher gering und, die Ionenstrukturen betreffend, nicht beweiskräftig. Der augenfälligste Unterschied ist der im Vergleich zu den anderen Spektren geringere Acetylenverlust in Spektrum d in Abbildung 5-14. Die Abspaltung von Acetylen ist jedoch auch für angeregtes $C_8H_6^{*+}$ ein unimolekularer Prozess und unterschiedliche Intensitäten können daher, wie auch schon für $C_6H_6^{*+}$ (Kapitel 5.1) diskutiert, auf verschiedene innere Energien zurückgeführt werden.^[12c,128] Bezüglich der Struktur des Kohlenstoffgerüsts kann keiner dieser Zerfallsprozesse als indikativ angesehen werden. Zur Untersuchung des bei der Ionisierung von Naphthalin gebildeten Ions können von den sonst meist hilfreichen Markierungsexperimenten keine verwertbaren Ergebnisse erwartet werden, da von ionisiertem Naphthalin Isotopenaustauschprozesse bekannt sind.^[121]

Zusätzlich wurden *Charge-Stripping*-Experimente (CS) durchgeführt, da Dikationen schon früher erfolgreich zur Unterscheidung von isomeren Kohlenwasserstoffen eingesetzt wurden.^[63] Bei den untersuchten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen waren die $C_8H_n^{2+}$ -Dikationssignale gering und wurden von den Monokationsignalen der $C_4H_n^+$ -Fragmente überlagert. Obwohl die Dikationintensitäten der CS-Spektren (nicht gezeigt) in Abhängigkeit von der Erzeugungsmethode etwas variierten, konnten keine verwertbaren Informationen daraus gewonnen werden.

5.4.2 $^+NR^+$ -Massenspektren

Die Neutralisations-Reionisations-Spektren ($^+NR^+$) von mit den Methoden I – VI erzeugten $C_8H_6^{*+}$ -Kationen zeigen einige deutliche Unterschiede (Abbildung 5-15), die am auffälligsten für die *recovery signals* sind. Die Tatsache, dass die *survivor ion*-Intensitäten von den verwendeten Vorläufern abhängen, zeigt, dass zumindest einige der mit den Methoden I – VI hergestellten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen strukturelle Charakteristika erkennen lassen und nicht vollständig zu dem gleichen Isomer equilibriert sind. Die Spektren a und b in Abbildung 5-15 sind sehr ähnlich, was vermuten lässt, dass die dissoziative Ionisierung von Naphthalin und Azulen zur gleichen $C_8H_6^{*+}$ -Spezies führt.^[129] Die geringen Unterschiede zwischen den Spektren a und b in Abbildung 5-15 hinsichtlich der relativen Intensitäten der $C_mH_n^+$ -Fragmentgruppen können den leicht verschiedenen Bedingungen zugeschrieben werden, unter denen die gezeigten

Spektren aufgenommen wurden. Die *recovery signals* in den Spektren der Abbildung 5-15a und b sind verglichen mit 5-15c und d ungefähr doppelt so intensiv, aber nur halb so groß wie in den Spektren in Abbildung 5-15e und f. So ändert sich z. B. das Verhältnis $C_8H_6^{+}/C_6H_2^{+}$ von ca. 1.3 in 5-15a und b zu ca. 0.8 in 5-15c und d und wächst auf 2.2 bzw. 3.2 in 5-15e und f an.

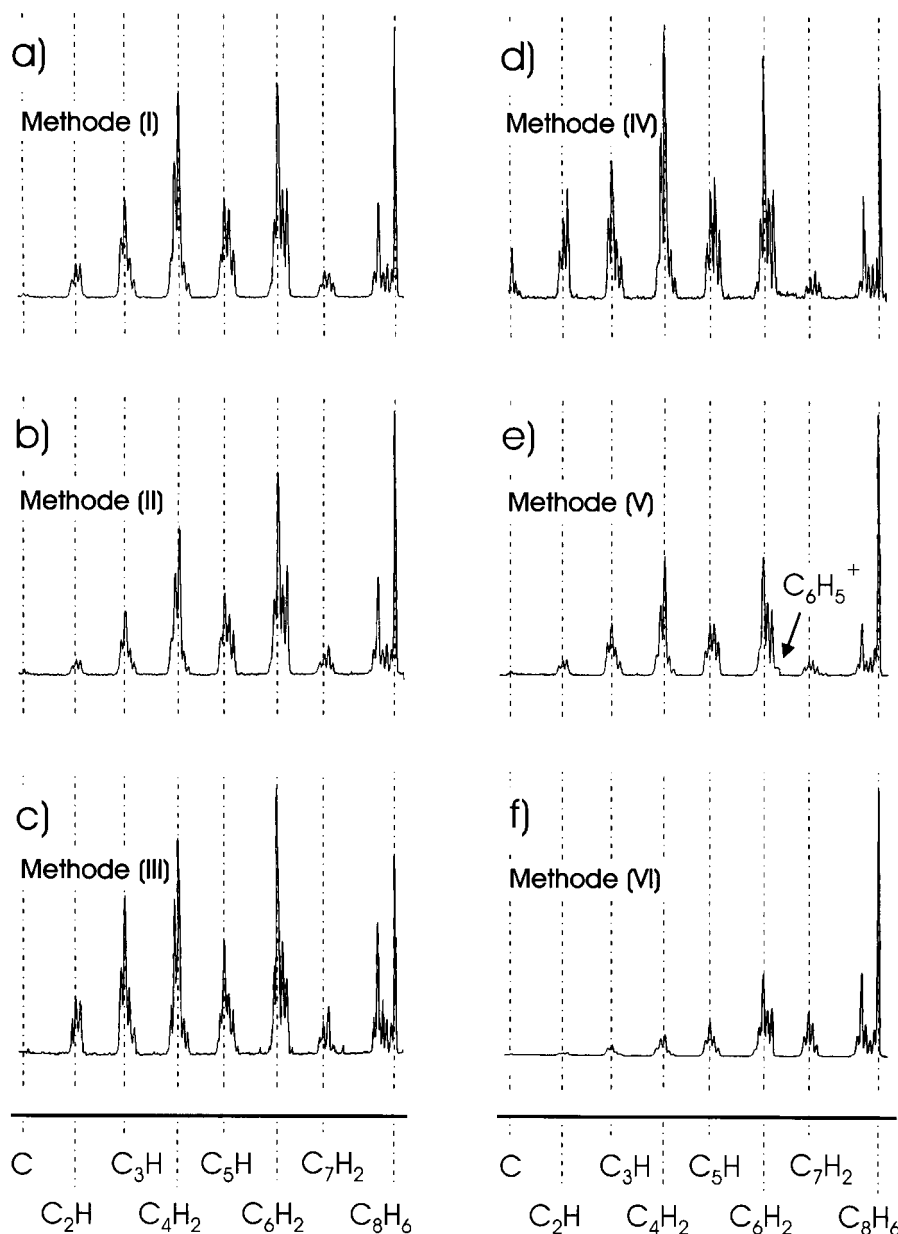


Abbildung 5-15: Neutralisations-Reionisations-Massenspektren ($^{+}NR^{+}$, Xe/O₂ jeweils 80 % T) von B(1)/E(1) massenselektiertem $C_8H_6^{++}$, das erzeugt wurde aus a) Naphthalin (**60**), (Methode I), b) Azulen (**61**), (Methode II), c) 1-Chlorbenzocyclobuten (**62b**), (Methode III), d) 1,2-Di-(brommethyl)-benzol (**63**), (Methode IV), e) Phenylacetylen (**54**), (Methode V) und f) 2,4,6-Octatriin (**56**), (Methode VI).

Der deutlichste Unterschied zu den übrigen Spektren tritt in Abbildung 5-15f auf, in welcher die charakteristischen $C_7H_n^{+}$ -Fragmente sehr viel intensiver sind: Beispielsweise ist das

Verhältnis $C_7H_n^+/C_4H_n^+$ in den Abbildung 5-15f ca. 2, während es in den Abbildungen 5-15a - e nur 0.1 - 0.2 beträgt. In Analogie zu der Interpretation der CA-Spektren kann die gesteigerte Intensität der $C_7H_n^+$ -Fragmente in Abbildung 5-15f wiederum als Auswirkung der Gegenwart einer Methylgruppe im neutralen Triin **56**, das als Vorläufer verwendet wurde, betrachtet werden. Dieser Befund deutet an, dass die Ionisation von 2,4,6-Octatriin (**56**) zumindest teilweise ein langlebiges, intaktes Molekülion bilden könnte (s. unten). Mit Ausnahme von Abbildung 5-15f können die offensichtlichen Unterschiede in den *recovery signal*-Ausbeuten der $^+NR^+$ -Spektren nicht benutzt werden, um eine bestimmte Ionenstruktur herzuleiten, da die Fragmentierungsmuster nicht charakteristisch sind. Ein charakteristisches Fragment des Phenylacetylenions (**54** $^{+\bullet}$) zum Beispiel wäre das Phenylkation, aber die Ausbeute an $C_6H_5^+$ in Abbildung 5-15e ist gering. Dieser Mangel an charakteristischen Fragmenten kann wiederum aus der Ähnlichkeit der CA-Spektren erwartet werden, da die $^+NR^+$ -Experimente bevorzugt Fragmentierungen im kationischen Stadium eingehen^[130] und die CA-Spektren keine Unterscheidung der $C_8H_6^{+\bullet}$ -Ionen erlauben.

5.4.3 CR-Massenspektren

Um die Fülle an uncharakteristischen Fragmentierungen zu umgehen, die in den Kationenspektren auftreten, muss für eine erfolgreiche strukturelle Unterscheidung der möglichen $C_8H_6^{+\bullet}$ -Isomere ein Fragmentierungsmuster erzeugt werden, das keine Kationen einbezieht. In dieser Hinsicht erscheinen $^+CR^-$ -Experimente vielversprechend,^[12c,128,130] in denen die Kationen durch zwei *electron transfers* (ETs) in Anionen umgewandelt werden, was entweder stufenweise (zwei Einzel-ETs) oder direkt (ein Doppel-ET) erfolgt.^[113d,e] Die Ladungsumkehr eines positiven Teilchens ist ein anspruchsvolles Experiment, da das Kation und das Anion oft verschiedene Geometrien und Stabilitäten besitzen. Außerdem ist die Elektronenaufnahme von einem schnellen Neutralteilchen in einem Hochenergiestoß immer endotherm. Daher ist der Verlust von Elektronen wahrscheinlich und in den meisten Fällen werden nur Fragmente mit stark positiven Elektronenaffinitäten (EAen) detektiert.^[131] Ein weiterer Nachteil der $^+CR^-$ -Experimente sind die geringen Ionenausbeuten, die maximale Empfindlichkeiten erfordern.^[113d,e,130] Aus diesem Grund werden Intensitätsänderungen, die kleiner als Faktor 2 sind, nicht berücksichtigt. Andererseits könnten genau diese Bedingungen Strukturunterscheidungen ermöglichen und die Verknüpfung der Vorläufer aufdecken.^[12c,128] Wenn ein Fragment mit einer signifikanten EA aus der Vorläuferstruktur durch einen einfachen Bindungsbruch gebildet werden kann, ist es wahrscheinlich, dieses in dem

entsprechenden $^+CR^-$ -Experiment zu beobachten. Ansonsten herrschen andere vielstufige Fragmentierungen vor, die nicht strukturcharakteristisch sind. Für Kohlenwasserstoffe^[113d,128,132] führen diese Umstände überwiegend zur Bildung von wasserstoffarmen Kohlenstoff-Oligomeren wie C_m^+ und C_mH^+ (hier: $m=2-8$), von denen bekannt ist, dass sie beträchtliche EAEn besitzen.^[133] Es sei bemerkt, dass für $m=5$ auch $C_5H_2^+$ beobachtet wurde, was auf eine besondere Stabilität von Anionen dieser Zusammensetzung schließen lässt.^[134]

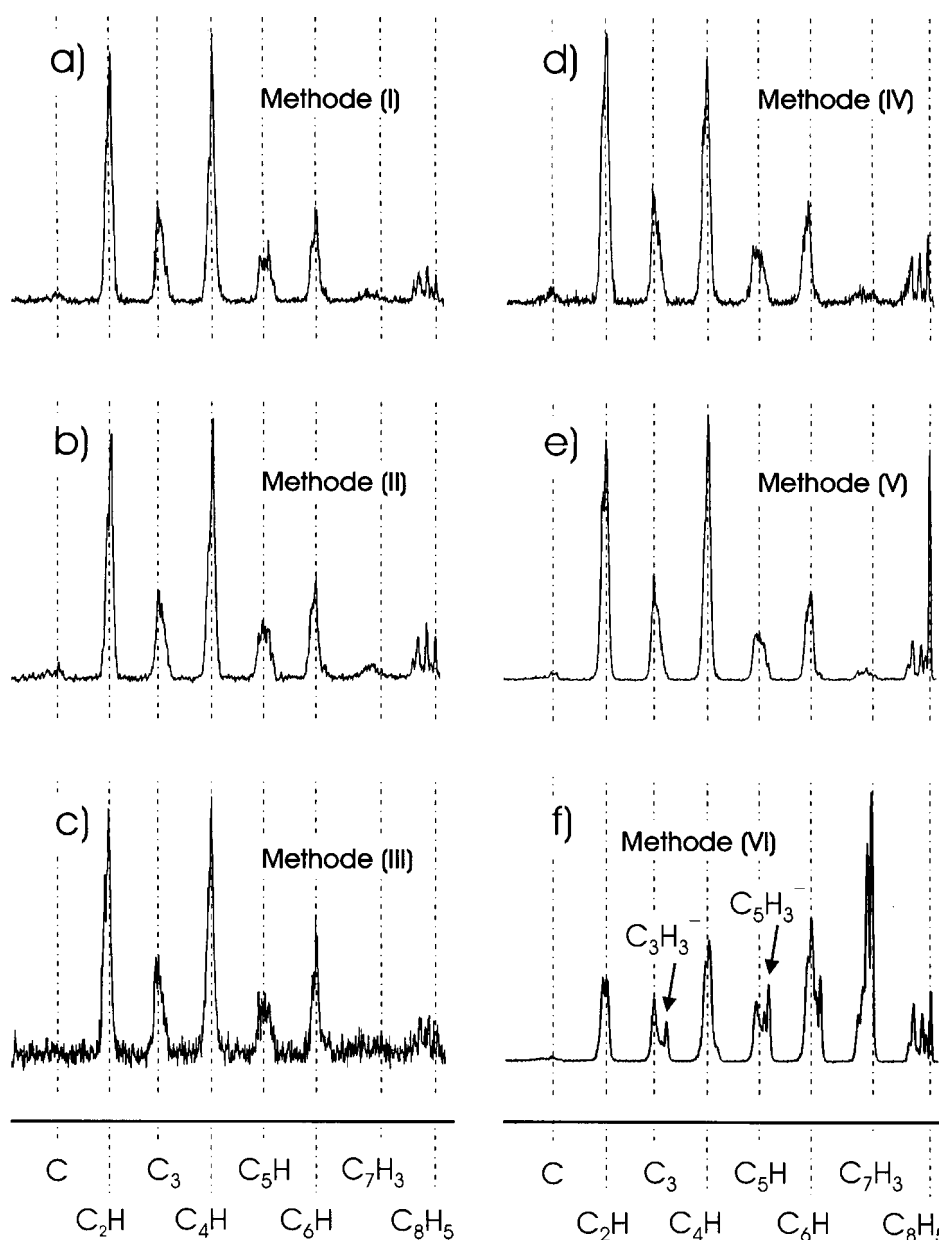


Abbildung 5-16: Charge-Reversal-Massenspektren ($^+CR^-$, Xe 60 % T) von B(1)/E(1) massenselektiertem $C_8H_6^{+•}$, das erzeugt wurde aus a) Naphthalin (**60**), (Methode I), b) Azulen (**61**), (Methode II), c) 1-Chlorbenzocyclobuten (**62b**), (Methode III), d) 1,2-Di-(brommethyl)-benzol (**63**), (Methode IV), e) Phenylacetylen (**54**), (Methode V) und f) 2,4,6-Octatriin (**56**), (Methode VI). Die geringere Auflösung in Abbildung 5-16 im Vergleich zu den CA- und NR-Spektren in Abbildung 5-14 und Abbildung 5-15 ist auf die Selektion der Mutterionen nur mit B(1) zurückzuführen (vergl. Kapitel 2.4).

Trotz nennenswerter Elektronenaffinitäten einiger PAK^[106a] zeigt keines der ${}^+\text{CR}^-$ -Spektren ein *recovery signal*, welches sich auf $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$ -Anionen zurückführen lässt (Abbildung 5-16). Auch mit höchster Empfindlichkeit durch Aufzeichnen nur des Bereiches von einer Ionenmassen (*single ion scan*) konnte kein *recovery signal* detektiert werden. Zusätzlich zu den nicht spezifischen, wasserstoffarmen C_mH_n^- -Fragmenten ($m = 2 - 8$, $n = 0,1$) zeigen alle Spektren C_8H_3^- - und C_8H_5^- -Signale, wenn auch von unterschiedlichen Intensitäten. Anhand der Fragmentierungsmuster können die Spektren wie folgt eingeteilt werden: In den Abbildungen 5-16a - d dominieren die C_2H_n^- - und C_4H_n^- -Fragmente ($n = 0,1$) und zusätzlich sind in vergleichbaren Intensitäten Triplets von C_8H^- , C_8H_3^- und C_8H_5^- -Ionen im Mutterionenbereich zu beobachten. Für diese Spektren sind die Unterschiede in den Fragmentintensitäten gering und liegen innerhalb des experimentellen Fehlers. In Abbildung 5-16e zeigt sich ein ähnliches Fragmentierungsmuster, mit Ausnahme einer charakteristisch großen Ausbeute an C_8H_5^- . Dies entspricht genau dem für ${}^+\text{CR}^-$ aus ionisiertem Phenylacetylen (**54**⁺) erwarteten Fragment, dem Acetylidanion $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}^-$. Abbildung 5-16f unterscheidet sich stark von den anderen $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$ -Spektren. Das Spektrum zeigt ein ausgeprägtes Signal für C_7H_3^- , welches auf den Verlust eines Methylradikals aus Struktur **56** zurückgeführt werden kann, was der Bildung des entsprechenden Acetylids $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ entspricht. Zusätzlich werden einige andere wasserstoffreiche Fragmente in Abbildung 5-16f beobachtet, z. B. die komplementären Fragmente C_5H_3^- und C_3H_3^- , welche dem Bruch der C(3)–C(4)-Bindung in **56** zugeordnet werden können und somit $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ entsprechen. Diese Beobachtungen deuten stark auf den Erhalt des Octatriingerüsts hin. Daraus kann geschlossen werden, dass **54** und auch **56** während der Ionisierung zu den entsprechenden Kationen zumindest teilweise ihre Strukturen erhalten. Diese Informationen sind aus oben diskutierten MI-, CA-, CS- und NR-Massenspektren so nicht zugänglich.

5.4.4 C_8H_6 aus Cyclooctatetraen

Angeregt durch kürzlich erschienene Arbeiten über das Radikalanion des Cycloocta-1,3,5-trien-7-ins (**58**^{•-})^[135] wurden hier auch Untersuchungen an $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$ durchgeführt, das durch chemische Ionisation von Cyclooctatetraen (**64**) mit N_2O im negativen Ionenmodus erzeugt wurde. Zur Klärung, ob Struktur **58**^{•-} durch Elektronentransferexperimente in Hochenergiekollisionen entsteht, wurde das so erzeugte $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$ ${}^-\text{CR}^+$ -, ${}^-\text{NR}^+$ -, ${}^-\text{NR}^-$ -, und ${}^-\text{CR}^+/\text{CA}$ -Experimenten unterworfen.

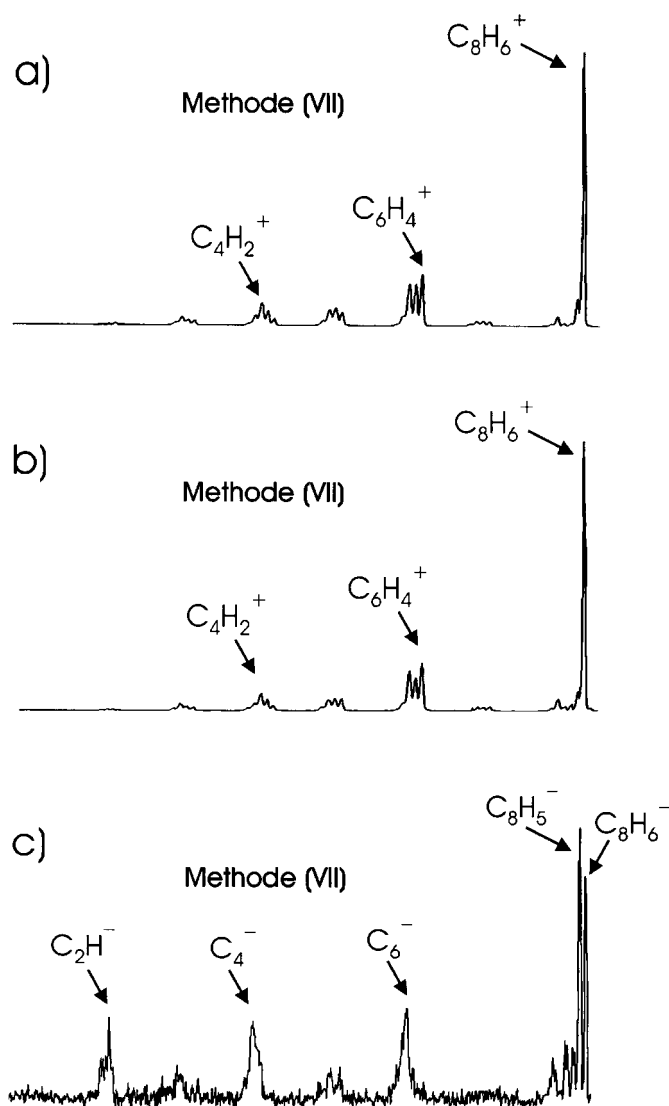


Abbildung 5-17: a) Charge-Reversal- (${}^-\text{CR}^+$, O_2 , 80% T) und b) Neutralisations-Reionisations-Massenspektren (${}^-\text{NR}^+$, O_2/O_2 , 80% T) von B(1)/E(1) massenselektiertem $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$, das durch chemische Ionisation von 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (**64**) mit N_2O als Reaktionsgas (Methode VII) erzeugt wurde. c) Neutralisations-Reionisations-Massenspektren (${}^-\text{NR}^-$, O_2/Xe , 80% T) von B(1) massenselektiertem $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$. Die geringere Auflösung verglichen zu Abbildung 5-17a und b ist auf die Selektion der Mutterionen nur mit B(1) zurückzuführen (vergl. Kapitel 2.4).

Die ${}^-\text{CR}^+$ -, ${}^-\text{NR}^+$ - und ${}^-\text{NR}^-$ -Massenspektren sind durch ausgeprägte *recovery signals* gekennzeichnet (Abbildung 5-17). Dieses Resultat bestätigt die Stabilität von neutralem **58**, was schon von Kato et al. gezeigt werden konnte.^[135a] Die mit Methode VII erzeugten ${}^+\text{CR}^-$ - und ${}^+\text{NR}^-$ -Spektren sind, abgesehen von einer leicht erhöhten *survivor ion*-Ausbeute bei den ${}^+\text{NR}^-$ -Experimenten, fast identisch. Dieser Befund kann mit Hilfe der NIDD-Methode (NIDD = *neutral and ion decomposition difference*),^[21,113] die einen quantitativen Vergleich von CR-

und NR-Experimenten ermöglicht, wie folgt beurteilt werden: Neutrales **58**, das aus $\mathbf{58}^{\bullet-}$ durch Elektronenverlust gebildet wurde, ist gegenüber Fragmentierungen und unimolekularen Umlagerungen stabil. Der leichte Anstieg des *recovery signals* im Spektrum in Abbildung 5-17b im Vergleich zu 5-17a kann der geringen Franck-Condon-Überlappung zwischen der anionischen und der kationischen Struktur auf Grund von Geometrieänderungen zugeschrieben werden, so dass stufenweiser ET (hier im NR-Experiment) weniger Fragmentierung erzeugt als direkter Transfer von zwei Elektronen im CR.^[21,113] Die Existenz von neutralem C_8H_6 wird durch die Beobachtung eines *survivor ions* im NR^- -Spektrum (Abbildung 5-17c) bestätigt: Offensichtlich bleibt die neutrale Spezies während der ca. 1 μs andauernden Passage von der ersten zur zweiten Kollisionszelle intakt. In Verbindung mit der kompletten Abwesenheit eines *recovery signals* in den oben beschriebenen $^+\text{CR}^-$ -Experimenten (Methode I-VI) zeigt dieses Resultat, dass das $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$ -Signal im Spektrum in Abbildung 5-17c auf reionisiertes **58** zurückzuführen ist. Indirekt kann gefolgert werden, dass der Achtring **58** nicht zu der strukturellen Vielfalt der $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$ -Kationen, die durch Methode I-IV erzeugt wurden, beiträgt, da sonst *recovery signals* zu erwarten wäre. Interessanterweise kann strukturelle Information wieder nur aus dem NR^- -Experiment gewonnen werden, wohingegen die NR^+ - und CR^+ -Spektren alleine nicht aussagekräftig sind und den mit Methode I-VI erzeugten CA-Spektren gleichen, da die Fragmentierungen im kationischen Stadium nicht spezifisch sind.^[136] Tatsächlich liegen die Fragmentintensitäten des NR^+ /CA-Spektrums von $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$, das durch Ladungsumkehr von $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet-}$ erzielt wurde, genauso wie die CA-, $^+\text{NR}^+$ - und $^+\text{CR}^-$ -Spektren des $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$ -Ions, die durch dissoziative Ionisation von Cyclooctatetraen im positiven Ionenmodus erzeugt wurden (alle nicht gezeigt), zwischen den mit Methode I und III erhaltenen Daten. Daraus folgt, dass Struktur **58** im anionischen wie auch in neutralen Zustand stabil ist, aber als Kation zu einem anderen Isomer umlagert.

5.4.5 Diskussion

Aus den oben präsentierten Ergebnissen folgt, dass - abgesehen von der schlechten Empfindlichkeit - $^+\text{CR}^-$ die überlegene Methode zur strukturellen Charakterisierung der untersuchten $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$ -Isomere ist. Insbesondere geben $^+\text{CR}^-$ -Experimente Aufschluss über einige strukturell relevante Fragmentierungen der verschiedenen Kohlenwasserstoffisomere, während die MI-, CA-, CS- und NR-Experimente weniger aussagekräftig sind. Daher kann dem anfangs dargelegte Problem der unbekannten $\text{C}_8\text{H}_6^{\bullet+}$ -Strukturen, die durch dissoziative

Ionisation von Naphthalin gebildet werden, durch Vergleich der $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Spektren mit einigen ergänzenden Informationen aus den NR-Experimenten nachgegangen werden.

Im Hinblick auf die Strukturanalyse der aus Naphthalin gebildeten $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Verbindungen müssen zwei Aspekte beachtet werden: (i) die vergleichende Analyse der experimentell beobachteten Fragmentierungsmuster und (ii) allgemeine energetische Betrachtungen, die sich aus dem Schwellenwert für den Verlust von Acetylen aus Naphthalinionen ergeben.

Die CA-Spektren der durch die Methoden I-VII hergestellten $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Ionen zeigen keine signifikanten Unterschiede und ermöglichen keine strukturelle Zuordnung. Dieser Misserfolg ist sowohl auf den großen Energiebedarf der denkbaren Fragmentierungen als auch auf die möglichen Effekte der inneren Energie der Ionen zurückzuführen.^[100,12c] Soweit es die $^+\text{NR}^+$ -Spektren betrifft, sind vier verschiedene Muster erkennbar: Innerhalb der Methoden I-V bilden Naphthalin und Azulen (Methoden I und II) eine Gruppe, die sich in Bezug auf die Intensität des *recovery signals* von den Methoden III und IV sowie auch von V unterscheidet (s. unten). Das mit Methode VI erzielte Spektrum kann zusätzlich durch das intensivere C_7H_n^+ -Signal unterschieden werden. Wiederum können die $^+\text{NR}^+$ -Ausbeuten von den inneren Energien der untersuchten Ionen abhängen, aber im Vergleich zu den CA-Experimenten scheinen diese Effekte geringer. Beispielsweise wird der offensichtliche Unterschied der CA-Massenspektren c und d in Abbildung 5-14 inneren Energieeffekten zugeschrieben. Die entsprechenden $^+\text{NR}^+$ -Spektren (Abbildung 5-15c und d), die mit den gleichartigen Vorläufern erzeugt wurden, sind dagegen viel ähnlicher.^[137] Mit anderen Worten sind die Franck-Condon-Effekte beim vertikalen Elektronenübergang der Neutralisation und Reionisation wichtiger als der eigentliche innere Energieinhalt der Vorläuferionen. Im Zusammenhang mit der gegenwärtigen Analyse kann daher angenommen werden, dass die Methoden III und IV zu der gleichen Vielfalt von $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Ionen führen.

Die Methoden I-IV liefern nahezu identische $^+\text{CR}^-$ -Spektren, von denen die mit den Methoden V und VI erzielten Spektren aber klar zu unterscheiden sind. Die in Abbildung 5-16e und f beobachteten unterschiedlichen Muster können direkt den Strukturen der Vorläufer zugeordnet werden, d. h. das intensive $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}^-$ -Fragment zu Struktur **54** $^{*+}$ und das deutlich hervorstechende $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ -Anion zu Struktur **56** $^{*+}$. Daher kann gefolgert werden, dass zumindest Teile von **54** und **56** ihre ursprünglichen Verknüpfungen beibehalten und durch Elektronenionisation die entsprechenden Molekülkationen bilden. Diese Vermutung erklärt auch die unterschiedlichen *survivor ion*-Ausbeuten in den $^+\text{NR}^+$ -Spektren mit diesen Vorläufern. Wenn angenommen wird, dass die Methoden III und IV zu **53** $^{*+}$

führen, deuten die Unterschiede zwischen den $^+NR^+$ -Spektren der Methoden I-IV darauf hin, dass zumindest eine weitere von 53^{*+} verschiedene Struktur zu den aus ionisiertem Naphthalin entstandenen $C_8H_6^{*+}$ -Verbindungen beiträgt. Die innere Energie könnte auch eine Rolle spielen, aber wie oben schon beschrieben, lässt die starke Ähnlichkeit von Abbildung 5-15a und b im Vergleich zu den von Abbildung 5-15c und d diese Möglichkeit wenig plausibel erscheinen. Weiterhin schließt der Vergleich der $^+CR^-$ -Daten die Ionen 54^{*+} und 56^{*+} als mögliche Kandidaten für diese zusätzliche Komponente aus. Die mit Methode VII erzielten $^-CR^+$ -, $^-NR^+$ - und $^-NR^-$ -Daten liefern einen weiteren Hinweis dafür, dass Struktur 58^{*+} im Naphthalinfall nicht beteiligt ist, da von jedem signifikanten Beitrag von 58^{*+} zu den $C_8H_6^{*+}$ -Ionen erwartet wird, im $^+CR^-$ -Spektrum ein detektierbares *recovery signal* zu liefern, was experimentell nicht beobachtet wurde.

Wie bereits oben erwähnt, können einige strukturelle Informationen aus rein energetischen Betrachtungen gezogen werden. So wurde der Schwellenwert des Acetylenverlusts aus ionisiertem Naphthalin mit 101.7 ± 5 kcal/mol bestimmt.^[120] Zusammen mit den Bildungsenthalpien ($\Delta_f H^0$) des Naphthalinions (233.6 kcal/mol)^[106a] und von Acetylen (54.5 kcal/mol)^[106a] ergibt sich ein oberes Limit von $\Delta_f H^0 \leq 280.8 \pm 5.3$ kcal/mol für die gebildete $C_8H_6^{*+}$ -Verbindung. Allein die Höhe des Wertes schließt hochenergetische Isomere wie einige acyclische Polyine und Kumulene aus. Beispielsweise können Literaturdaten benutzt werden, um die Bildungsenthalpie von neutralem 2,4,6-Octatriin mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen auf $\Delta_f H^0(56) \approx 140$ kcal/mol abzuschätzen.^[138] In Verknüpfung mit $IE(56) = 8.6$ eV^[139] erhält man für $\Delta_f H^0(56^{*+}) \approx 338$ kcal/mol, was sich weit oberhalb der höchsten durch Schwellenwertmessungen bestimmten Grenze befindet. Abgesehen von den Energieanforderungen der beteiligten Barrieren, die die Umwandlung von der Naphthalinstruktur zum acyclischen Triin ausschließen, kann die Bildung von 56^{*+} auf Grund der Höhe des Schwellenwertes für den Acetylenverlust aus Naphthalin aus rein thermochemischen Gründen ausgeschlossen werden. Ähnliche Schlussfolgerungen können für viele andere Polyine und Kumulene gezogen werden (s. unten).

In Bezug auf die von Lifshitz und Mitarbeitern aufgeworfene Frage,^[102,120] welche der beiden Strukturen 53^{*+} und 54^{*+} aus ionisiertem Naphthalin freigesetzt wird, zeigen die oben erläuterten Ergebnisse klar, dass 54^{*+} nicht als Hauptkomponente in Betracht kommt. Eine weitere wichtige Frage ist jedoch, ob 54^{*+} einen Beitrag zu den $C_8H_6^{*+}$ -Ionen leistet, wenn

auch als geringfügige Komponente. Dieser Aspekt ist besonders wichtig, da die verwendeten Methoden nicht genau mit der Schwellenwertenergie ionisieren und so eher ein Ensemble von Strukturen als ein einziges Isomer erzeugen können. Genauer gesagt: Es ist nicht möglich, eine quantitative Analyse von NR- und CR-Spektren durchzuführen, solange nicht garantiert werden kann, dass einige der Methoden einen „reinen“ Ionenstrahl erzeugen, der nur eine einzige Struktur (oder eine definierte Mischung von Isomeren) enthält. Außerdem können die Effizienzen der NR- und CR-Experimente für die verschiedenartigen Strukturen um mehrere Größenordnungen variieren.^[130] Zur semiquantitativen Analyse dieses Aspekts werden unter Annahme zweier Extremfälle die Spektren a und e der Abbildung 5-16 noch einmal verglichen. Zuerst wird angenommen, dass der aus Phenylacetylen mit Methode V gebildete Ionenstrahl aus „reinem“ 54^{*+} bestünde und dass 54^{*+} die einzige Quelle für $C_8H_5^-$ wäre. Folglich zeigt die Überlagerung der Spektren a und e, dass nicht mehr als ungefähr 10 % der aus Naphthalin (Methode I) gebildeten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen der Verbindung 54^{*+} entsprechen können. Zur Betrachtung des anderen Extremfalls wird angenommen, dass nur ein sehr kleiner Anteil (< 1%) von 54^{*+} bei der Erzeugung mit Methode V intakt bliebe und dass die dissoziative Ladungsumkehr von $C_6H_5C\equiv C^-$ mit sehr großer Effizienz im Vergleich zu den anderen Isomeren vonstatten ginge. Folglich muss der Beitrag von 54^{*+} zu den aus Naphthalin gebildeten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen in diesem Fall noch niedriger sein. Unter der sinnvollen Annahme, dass der Mechanismus für die Freisetzung von C_2H_2 aus ionisiertem Naphthalin einem normalen energetischen Verhalten folgt, also die Bildung eines bestimmten Isomers am Schwellenwert erfolgt und mögliche andere Verbindungen bei höheren Energien beteiligt sind, kann mit einiger Sicherheit gefolgert werden, dass 54^{*+} nicht zu den am Schwellenwert aus Naphthalin ionisierten $C_8H_6^{*+}$ -Ionen beiträgt. Mit anderen Worten, wenn der Beitrag von 54^{*+} zu dem mit Methode I erzeugten Ionenstrahl geringer als 10 % ist und auch die Ionisierung dicht an der Auftrittsenergie von $C_8H_6^{*+}$ aus Naphthalin erfolgt, kann erwartet werden, dass der Beitrag sogar noch kleiner ist. Diese Schlussfolgerung beweist zwar nicht die Voraussage von Lin et al.,^[102] dass bei der unimolekularen Dissoziation von Naphthalinionen nur 53^{*+} gebildet wird, aber sie stimmt gut mit ihr überein.

Interessanterweise funktioniert diese Art einer halbquantitativen Analyse von $^{+}CR^-$ -Massenspektren nicht immer, da die $^{+}CR^-$ -Effizienzen dramatisch differieren können. Der Beitrag von intaktem 54^{*+} zu dem mit Methode V erzeugten Ionenstrahl kann zwischen 100 und fast 0 % variieren. Das kann daraus abgeleitet werden, dass die Spektren der Abbildung 5-16a bis d keine Signale zeigen, die nicht auch in Abbildung 5-16e zu sehen sind. Unter

Beachtung der möglicherweise extrem großen Unterschiede in den ${}^+\text{CR}^-$ -Effizienzen kann sogar schon eine winzige Menge $\mathbf{54}^{*+}$ zu dem Spektrum in Abbildung 5-16e führen. In ähnlicher Weise könnte Methode VI einen Ionenstrahl erzeugen, der entweder aus reinem $\mathbf{56}^{*+}$ oder fast gänzlich aus anderen Isomeren besteht. Andererseits zeigt die gleiche Art der Analyse, die oben angewendet wurde, dass der Beitrag von $\mathbf{56}^{*+}$ zu den mit Methode I – V erzeugten Ionen geringer als 1% ist, denn das charakteristische C_7H_3^- -Signal aus Abbildung 5-16f verschwindet im Rauschen der Abbildungen 5-16a - e. Von einem allgemeineren Standpunkt betrachtet, können die ${}^+\text{CR}^-$ -Experimente wie folgt beschrieben werden. Ungeachtet der eigentlichen Struktur erzeugt jedes $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Ion einen unspezifischen „Hintergrund“ von wasserstoffarmen C_mH_n^- -Signalen ($m = 2 - 8$, $n = 0, 1$). Nur wenn einige direkte und bevorzugt energetisch niedrig liegende Bindungsspaltungen zu Bruchstücken mit erheblichen EAen führen, treten diese Fragmente aus dem Hintergrund hervor. Unter der Voraussetzung dass, die ${}^+\text{CR}^-$ -Effizienzen bei direkten Fragmentierungen wesentlich größer als bei mehrstufigen, unspezifischen Fragmentierungen sind, ist *charge reversal* eine empfindliche Methode zur Charakterisierung von isomeren Gemischen. Die Methode kann allerdings nicht in jedem Fall angewendet werden und außerdem ist die Gesamtempfindlichkeit des ${}^+\text{CR}^-$ -Prozesses nicht zufriedenstellend, wofür die geringe Effizienz des doppelten ET vom Stoßgas zum Zielmolekül in einer keV-Kollision verantwortlich ist.^[140]

Was bleibt, ist die Klärung des Unterschieds zwischen den mit Methoden I und II im Vergleich zu den mit Methoden III und IV erhaltenen ${}^+\text{NR}^+$ -Spektren. Die dissoziative Ionisation von Naphthalin und Azulen (Methoden I und II) erzeugt scheinbar die gleiche(n) $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Struktur(en),^[129] was kürzlich durch theoretische Rechnungen und Photodissoziations-Reaktionen bestätigt werden konnte und auf eine Isomerisierung von Naphthalin und Azulen unterhalb der Dissoziationsenergie des Acetylenverlustes schließen lässt.^[141] Auf eine solche Isomereisierung deuteten auch schon frühere Markierungsexperimente hin.^[121b] Die Vorläufer, die in den Methoden III und IV verwendet wurden, führen offenbar zu einer anderen Produktvielfalt als die Vorläufer der Methoden I und II. Eine definitive Erklärung für die Unterschiede kann anhand der hier vorgestellten Experimente aber nicht gegeben werden. Dennoch können einige Vorschläge gemacht werden, die in weiteren Untersuchungen als Anhaltspunkte benutzt werden können. Zuerst können acyclische Verbindungen wie $\mathbf{56}^{*+}$ sowohl auf Grund von experimentellen Ergebnissen als auch aus einfachen energetischen Überlegungen heraus ausgeschlossen werden. In ähnlicher Weise erscheint in Anbetracht der

mit den Methoden V und VII erzielten Daten die Einbindung der Strukturen **54**^{•+} und **58**^{•+} unwahrscheinlich. Die Abwesenheit von wasserstoffreichen Fragmenten im ⁺CR⁻-Spektrum mit Methode I deutet darauf hin, dass die Wasserstoffatome fast gleichmäßig über das Kohlenstoffgerüst verteilt sind. Viele andere mutmaßliche ⁺CR⁻-Isomere erfüllen wahrscheinlich nicht die energetischen Anforderungen, die durch den Schwellenwert für den Acetylenverlust aus ionisiertem Naphthalin festgelegt sind (s. oben). Außerdem kann der Unterschied zwischen den Methoden I und II versus III und IV entscheidend davon geprägt sein, dass keine Schwellenwertionisation durchgeführt wurde. Trotzdem ist die Menge der denkbaren C₈H₆^{•+}-Strukturen enorm und weiterführende experimentelle und theoretische Studien sind angebracht, um die Potenzialenergiefläche dieser Kohlenwasserstoffionen detaillierter zu untersuchen.

Schließlich erscheint es lohnend, die Aufmerksamkeit auf einen bestimmten Aspekt der C₈H₆^{•+}-Vielfalt zu richten. Wie oben ausgeführt, ist die Bildung von vielen der acyclischen Verbindungen aus Naphthalin am energetischen Schwellenwert des Acetylenverlustes unwahrscheinlich. Das Kation des durchkonjugierten Octa-3,5-dien-1,7-diins (**65**)^[142] stellt nicht nur auf Grund der niedrigen IE von **65** (7.8 eV)^[143] eine plausible Struktur für C₈H₆^{•+} dar, sondern insbesondere auf Grund der energetischen Verwandtschaft zum Naphthalin-gerüst. Eine Sequenz, die über das Valenztautomer zu einer [2+2]-Retrocyclisierung führt (Abbildung 5-18), stellt einen möglichen Weg für die Umwandlung der bicyclischen Struktur **53** zu dem offenkettigen Isomer **65** (entweder neutral oder geladen) dar.

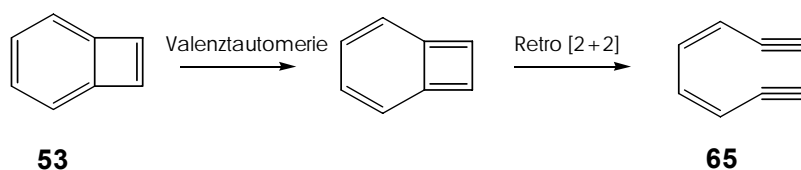


Abbildung 5-18: Mechanismenvorschlag zur Reaktion von Benzocyclobuten zu Octa-3,5-dien-1,7-diin.

Hinsichtlich dieser Strukturisomere ist die oben hervorgehobene *charge reversal*-Methode möglicherweise nicht in der Lage, weitere strukturelle Hinweise zu geben, da **53** und **65** die gleichen Verknüpfungen von C- mit H-Atomen aufweisen. Auf Grundlage der oben geschilderten Argumente würde beispielsweise in einem ⁺CR⁻-Experiment als charakteristisches Fragment für **65**^{•+} das Acetylidion HC≡C–CH=CH–CH=CH–C≡C⁻ erwartet werden.

Diese C_8H_5^- -Spezies konnte jedoch in allen mit den Methoden I-VI erzeugten Spektren beobachtet werden. Während das ausgeprägte C_8H_5^- -Fragment in Abbildung 5-16e als direkter Hinweis auf $\mathbf{54}^{*+}$ gewertet wird, ist das entsprechende Signal in Abbildung 5-16a nicht aussagekräftig. Im Gegensatz zu $\mathbf{56}^{*+}$ (s. oben) wird aus $\mathbf{53}^{*+}$ und $\mathbf{65}^{*+}$ keine Bildung von weiteren charakteristischen, wasserstoffreichen Fragmenten erwartet, da die Wasserstoffatome fast gleichmäßig über das gesamte Kohlenstoffgerüst verteilt sind. Das gleiche Argument gilt auch für die meisten der cyclischen Strukturen wie $\mathbf{57}$ und $\mathbf{59}$. Auf der Grundlage der wenigen bekannten thermochemischen Daten von C_8H_6 -Verbindungen^[106a] erscheint die acyclische Struktur $\mathbf{65}^{*+}$ tatsächlich ein attraktiver Kandidat für die durch dissoziative Ionisation von Naphthalin gebildeten $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Ionen. Das Lias-Compendium^[106a] gibt $\Delta_f H^\circ(\mathbf{65}^{*+}) = 278 \text{ kcal/mol}$ im Vergleich zu $\Delta_f H^\circ(\mathbf{54}^{*+}) = 276 \text{ kcal/mol}$ und $\Delta_f H^\circ(\mathbf{53}^{*+}) \leq 291 \text{ kcal/mol}$ an. Gestützt auf die theoretischen Werte von Ling et al.^[102] erscheint $\Delta_f H^\circ(\mathbf{53}^{*+}) \approx 272 \text{ kcal/mol}$ adäquat. Alle Werte passen ungefähr zu $\Delta_f H^\circ(\text{C}_8\text{H}_6^{*+}) \leq 270.8 \text{ kcal/mol} \pm 5 \text{ kcal/mol}$, die aus Schwellenwertmessungen bestimmt wurden. Zieht man die experimentellen Unsicherheiten in Betracht,^[144] könnte auch $\mathbf{65}^{*+}$ die energetischen Anforderungen des Acetylenverlustes aus Naphthalin erfüllen.^[145] Ferner ist die einfache Ringöffnung bei der Ionisierung von geschlossenen Cyclobutanderivaten von verwandten Beispielen^[146] bekannt und auch aus entropischen Gründen wahrscheinlich.^[147] Neben anderen (poly)cyclischen $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Isomeren kann daher die acyclische Verbindung $\mathbf{65}^{*+}$ ein bisher übersehenes, aber plausibles Produkt der dissoziativen Ionisation von Naphthalin sein.

5.4.6 Zusammenfassung

Eine Kombination von verschiedenen massenspektrometrischen Experimenten zeigt, dass der Verlust von Acetylen bei der dissoziativen Ionisation von Naphthalin nicht zum Phenylacetylenion ($\mathbf{54}^{*+}$) als Hauptkomponente führt. Die Bildung von verschiedenen acyclischen $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Isomeren kann sowohl aus experimentellen, als auch aus rein energetischen Überlegungen ausgeschlossen werden. Weiterhin deuten die experimentellen Daten darauf hin, dass die Bildung von $\text{C}_8\text{H}_6^{*+}$ -Verbindungen, die einen Achtring beinhalten, zu vernachlässigen ist. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Entstehung von ionisiertem Benzocyclobutadien ($\mathbf{53}^{*+}$) beim Verlust von Acetylen aus Naphthalinionen.^[102] Jedoch sind einige acyclische, konjugierte Enine wie $\mathbf{65}^{*+}$ und einige schwerer zugängliche Strukturen, wie $\mathbf{57}^{*+}$ oder $\mathbf{59}^{*+}$ denkbar und erfordern weitere Unter-

suchungen zur Vielfalt der C_8H_6 -Isomere durch Experiment und insbesondere theoretische Berechnungen. Betrachtet man den schnellen Fortschritt der theoretischen Methoden, so deutet tatsächlich alles darauf hin, dass die Theoretiker den nächsten Schritt vollziehen könnten,^[99] da eine detailliertere Behandlung, die nur die lokalen Minima beinhalten müsste, weitere Forschung an diesem Thema sehr unterstützen und lenken könnte. Die etwas unklaren Daten der Bildungsenthalpien der neutralen Polyine **56** und **65** könnten durch moderne theoretische Studien einfach überprüft werden, während experimentelle Studien von $\Delta_f H^\circ$ für empfindliche Verbindungen wie **56** und **65** sehr anspruchsvoll sind.

In einem allgemeineren Zusammenhang betrachtet, zeigen die gegenwärtigen Resultate, dass die Ladungsumkehr von Kationen, auch wenn sie nicht besonders effizient verläuft, eine wertvolle ergänzende Methode zur strukturellen Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen ist.^[128,132] Die niedrige Empfindlichkeit von $^+CR^-$ verhindert vermutlich die analytische Anwendung dieser Methode, aber in Hinblick auf strukturelle Informationen scheint es eine vielseitige Alternative zur Bestimmung von Ionenstrukturen zu sein, wenn andere Methoden versagen. Hoffentlich werden weitere Entwicklungen zu effizienteren Methoden führen, die die Elektronenaufnahme von sich schnell bewegenden Neutralteilchen erlauben, um die Perspektiven von $^+CR^-$, $^+NR^-$ und $^-NR^-$ -Methoden auszuweiten.

6 Dibenzol*

Seit der ersten Synthese von Dibenzol^[148] im Jahre 1969 gab es fortwährend großes wissenschaftliches Interesse an diesem ungewöhnlichen Molekül.^[149] Die Aufmerksamkeit wurde dabei insbesondere auf die mechanistischen Details der exothermen Dissoziation von *anti-o,o'*-Dibenzol, **66**, in zwei Benzolmoleküle gerichtet, wobei sich die meisten Arbeiten mit der Natur der symmetrieverbotenen Retrocyclisierung beschäftigt haben.^[150] In diesem Zusammenhang wurden photoinduzierte und thermisch induzierte sowie konzertierte und stufenweise Mechanismen diskutiert.^[151] In einer kürzlich erschienenen Studie wurde ein Modell vorgeschlagen, welches für die [2+2]-Cycloreversion Elektronentransferkatalyse (ET-Katalyse) mit einbezieht.^[152] Dieser Mechanismenvorschlag ist auf folgenden Gründen besonders interessant: Die [2+2]-Cycloreversion von Cyclobutanderivaten war die erste pericyclische Reaktion, für die ET-Katalyse nachgewiesen werden konnte und sie ist auch eine der wichtigsten pericyclischen Reaktionen von Radikalkationen.^[153] Für **66** konnte gezeigt werden, dass die elektronentransferkatalysierte Reaktion von **66** \rightarrow 2 C₆H₆ gegenüber dem thermischen Prozess um mindestens fünf Größenordnungen beschleunigt ist.^[152]

Um genaueren Einblick in diese ungewöhnliche Bildung eines Aromaten zu gewinnen, wird hier die Ionenchemie des *anti-o,o'*-Dibenzols untersucht, da die ET-katalysierte [2+2]-Cycloreversion von **66** über ein Radikalkation als Zwischenstufe verlaufen sollte. Dabei werden sowohl Massenspektrometrie- als auch Matrixisolationsexperimente durchgeführt, um das Verhalten in verschiedenen Umgebungen zu erproben. Um den Prozess der Cycloreversion zu verstehen, ist es wichtig zu wissen, dass - analog zu Cyclobutan - die Cycloreversion von **66**^{•+} nicht direkt zur Dissoziation führt, da Benzol und sein Kation einen Komplex bilden, der bei 0 K mit ca. 20 kcal/mol gebunden ist.^[154] Unter den stoßfreien Bedingungen der Gasphase jedoch kann die freigesetzte Reaktionsenergie der exothermen Cycloreversion nicht abgeführt werden, so dass diese zusammen mit der Zunahme der Entropie sicherlich eine hinreichende Triebkraft für die Dissoziation von **66**^{•+} in C₆H₆^{•+} und C₆H₆ darstellt. Bei höheren Drücken

* Teile dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht in:

K. Schroeter, D. Schröder, H. Schwarz, G. D. Reddy, O. Wiest, C. Carra, T. Bally, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4422.

oder in der kondensierten Phase ist es jedoch wahrscheinlich, dass die Reaktion im Stadium des 67^{*+} -Komplexes anhält.

6.1 Die Stabilität von Dibenzol

Dibenzol (**66**) ist thermodynamisch nicht stabil. Theoretische Rechnungen haben gezeigt, dass die Produkte der formalen [2+2]-Cycloreversion, zwei Benzolmoleküle, um 57 kcal/mol thermodynamisch stabiler sind.^[148b,149d] Darüberhinaus ist diese Reaktion nur mit einer geringen Energiebarriere von 24.8 ± 1.6 kcal/mol behaftet.^[150c] Eine wesentliche Voraussetzung für die Untersuchung von Dibenzol ist, dass **66** unter den gegebenen experimentellen Bedingungen den Analysator als intaktes Molekül erreicht. Der Nachweis von intaktem **66** ist jedoch nicht trivial: (i) Auf Grund der beschriebenen thermodynamischen und kinetischen Gegebenheiten erfolgt die Zersetzung von **66** schon bei Raumtemperatur. Typische Temperaturen der Probe in den Einlasssystemen waren -28 °C in den Matrixisolationsexperimenten, 0 °C im FT-ICR-MS und 35 °C im Sektorfeldmassenspektrometer, so dass eine teilweise Zersetzung zu erwarten ist. (ii) Das Einlasssystem des verwendeten Massenspektrometers ist aus Edelstahl, welcher möglicherweise die Retrocyclisierung durch Oberflächenkatalyse induzieren könnte.^[155] (iii) Definitionsgemäß ist **66** isobar mit dem Dimer zweier Benzolmoleküle, welches dem Produkt einer [2+2]-Cycloreversion von **66** entspricht. Daher gilt es zunächst zu zeigen, dass die experimentellen Methoden tatsächlich intaktes **66** detektieren und nicht Benzoldimere wie **67**.

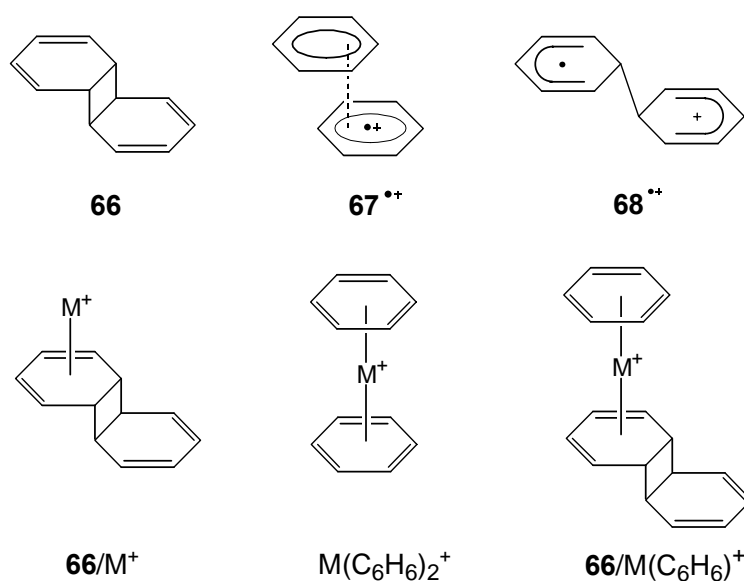


Abbildung 6-1: Die untersuchten $C_{12}H_{12}^{*+}$ -, $MC_{12}H_{12}^{*+}$ - und $MC_{18}H_{18}^{*+}$ -Strukturen.

Das Elektronenionisationsmassenspektrum (EI-MS) von **66**^{*} zeigt ein [C₁₂H₁₂]^{•+}-Radikalkation bei $m/z = 156$. Obwohl das EI-Spektrum von Benzol kein Signal bei $m/z = 156$ aufweist, darf diese Beobachtung nicht als Nachweis für die Existenz von **66**^{•+} angesehen werden, da die Probe entweder vor oder während der Ionisierung eine Retrocyclisierung durchlaufen könnte, welche zu dem ionisierten Dimer **67**^{•+} führen würde (s. Abbildung 6-1).^[156,157] Für einen spezifischeren massenspektrometrischen Nachweis von **66** wurde daher eine möglichst milde Ionisierungsmethode angewendet. Zu diesem Zweck wurde ein Cu⁺/Cyclohexan-Komplex verwendet.^[44,158] Es wurde ein Kupferkomplex gewählt, weil Kupferionen sowohl gute Komplexbildungseigenschaften zeigen als auch Dank der geschlossenen 3d-Schale, bezüglich der Aktivierung von Liganden und insbesondere der Vermittlung von Cycloadditionen recht unreaktiv sind, wie in Kapitel 3 bereits demonstriert wurde. Dies ist eine entscheidende Eigenschaft, da beim Nachweis von **66** in der Gasphase durch die Ionisierung von **66** die exotherme [2+2]-Cycloreversion zu zwei Benzolmolekülen nicht beschleunigt werden soll. Um den inneren Energiegehalt von reinem **66**/Cu⁺ zu erniedrigen, wird anstelle des nackten Kupferkations dessen Cyclohexankomplex verwendet, so dass die Bildung von **66**/Cu⁺ durch Austausch des Cyclohexanliganden mit **66** erfolgt. So wird ein Teil der Bindungsenergie BDE(**66**-Cu⁺) durch die Dekomplexierung des Cyclohexanliganden abgeführt. Folglich kann Cu(*c*-C₆H₁₂)⁺ als „sanfter“ Vermittler der Kationisierung neutraler Moleküle dienen, vorausgesetzt, diese sind überhaupt in der Lage, gegen den Cyclohexanliganden auszutauschen.^[158b]

Die Reaktion von Cu(*c*-C₆H₁₂)⁺ mit den Molekülen in der Gasphase über festem **66** führt unter ICR-Bedingungen anfänglich zu einem Verhältnis von [Cu,C₆H₆]⁺- und [Cu,C₁₂H₁₂]⁺-Ionen von 9:1. [Cu,C₆H₆]⁺ entspricht dem Benzolkomplex Cu(C₆H₆)⁺, der durch Ligandenaustausch von Cu(*c*-C₆H₁₂)⁺ mit neutralem Benzol, das vor der Assoziation mit Kupfer entstanden ist, oder durch Cu⁺-vermittelte Retrocyclisierung von **66** gebildet wurde. Das [Cu,C₁₂H₁₂]⁺-Ion kann einerseits intakt als **66**/Cu⁺ oder als Bisbenzolkomplex Cu(C₆H₆)₂⁺ vorliegen. Tatsächlich wird ein Hinweis auf die Bildung von Cu(C₆H₆)₂⁺ durch den Befund gegeben, dass aus Cu(C₆H₆)⁺ bei längeren Reaktionszeiten [Cu,C₁₂H₁₂]⁺ gebildet wird, was durch die Assoziation von einem weiteren Benzolmolekül an Cu(C₆H₆)⁺ erklärt werden kann. Ähnliche konsekutive Assoziationen von Arenliganden an Metallkationen wurden häufig in der Gasphase beobachtet und scheinen weit verbreitet zu sein (vergl. auch Kapi-

* *anti-o,o'*-Dibenzol (**66**) wurde von G. Davi Reddy und Olaf Wiest synthetisiert und für die beschriebenen Untersuchungen bereitgestellt.

tel 4).^[56b,70,72b,73a,92,159] Allerdings wurde in keiner der früheren Untersuchungen beobachtet, dass mehr als zwei Benzolmoleküle $(M(C_6H_6)_n^+ \text{ mit } n > 2)$ an das Metallzentrum gebunden wurden. Solche Komplexe wurden noch nicht einmal in *Flow-Tube*-Experimenten gefunden, bei denen typischerweise mit Drücken im mbar Bereich gearbeitet wird.^[56b] Kinetische Analysen und Doppelresonanzexperimente zeigen jedoch, dass ein Teil der $[Cu, C_{12}, H_{12}]^+$ -Ionen direkt aus $Cu(c-C_6H_{12})^+$ gebildet wird, was belegt, dass intaktes **66** als Neutralteilchen existiert. Daraus folgt aber noch nicht unbedingt, dass auch intaktes **66**/ Cu^+ vorliegt, sondern die $[Cu, C_{12}, H_{12}]^+$ -Spezies kann auch aus $Cu(C_6H_6)_2^+$ bestehen, welches durch Ligandenaustausch und anschließende Retrocyclisierung gebildet wird. Aufschlussreicher sind die Folgereaktionen von $[Cu, C_{12}, H_{12}]^+$, die bei längeren Reaktionszeiten zur Bildung von $[Cu, C_{18}, H_{18}]^+$ und $[Cu, C_{24}, H_{24}]^+$ führen. Wenn es sich dabei um Benzolliganden handelte, die ihrerseits auf eine Retrocyclisierung zurückzuführen wären, dann würden die Reaktionsprodukte Tris- und Tetrakis-Benzolkomplexen entsprechen ($Cu(C_6H_6)_n^+ (n = 3, 4)$); diese sind in der Gasphase weder mit Kupfer noch irgendeinem anderen Übergangsmetall bekannt.^[56b,70,72b,73a,92,159] Wenn hingegen intaktes **66**/ Cu^+ gebildet wird, können diese Ionen sehr leicht durch das Auftreten von $Cu(C_6H_6)^+$ und $(C_6H_6)_2/Cu^+$ erklärt werden. Während diese Folgerungen auf der Annahme basieren, dass $Cu(C_6H_6)_n^+$ Ionen mit $n > 2$ nicht existieren, bieten Isotopenmarkierungsexperimente eine Möglichkeit zum direkten Nachweis von **66**/ Cu^+ . Bei Zugabe von d_6 -Benzol wird neben den Benzolkomplexen $Cu(C_6D_6)_n^+ (n = 1, 2)$ nur $[Cu, C_{18}, H_{12}, D_6]^+$ aber kein $[Cu, C_{18}, H_6, D_{12}]^+$ oder $[Cu, C_{18}, D_{18}]^+$ im Massenbereich des formalen Trisbenzolkomplexes beobachtet. Darüber hinaus wurde beim *Trapping* dieser Ionen in einem großen Überschuss von C_6D_6 für 40 Sekunden kein $[Cu, C_{18}, D_{18}]^+$, formal also $Cu(C_6D_6)_3^+$, beobachtet, wohingegen $[Cu, C_{18}, H_{12}, D_6]^+$ -Ionen detektiert wurden. Dieses Ergebnis belegt, dass unter FT-ICR-Bedingungen $[Cu, C_{18}, H_{12}, D_6]^+$ -Ionen oder irgendein isotopologes Ion nicht durch Assoziation von Bisbenzolkomplexen mit weiteren Benzolliganden gebildet werden, sondern deren Bildung nur durch eine intakte $C_{12}H_{12}$ -Einheit im Kupferkomplex erklärt werden kann, wie beispielsweise **66**/ $Cu(C_6D_6)^+$.

Eine beachtliche Menge von intaktem **66** ist also in der Gasphase vorhanden und kann mit Kupferionen komplexieren. Eine genaue Quantifizierung der Menge von **66**, die zu Benzol zerfällt, bevor sie den Analysator erreicht, ist jedoch nicht möglich. In den Extremfällen könnte das anfänglich gebildete Verhältnis von 9:1 von $Cu(C_6H_6)^+$ und **66**/ Cu^+ entweder auf eine 9:1 Mischung von neutralem Benzol und Dibenzol in der gasförmigen Probe oder aber auf reines **66** zurückgeführt werden, von dem ein kleiner Anteil (10%) bei der Koordination

mit Cu^+ intakt bleibt, während der Hauptteil (90%) eine metallinduzierte Retrocyclisierung erfährt, wobei Benzol freigesetzt wird, welches dann $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ bildet.

6.2 Molekülonen von Dibenzol

Nachdem gezeigt wurde, dass **66** intakt in die Gasphase gebracht werden kann, werden nun die Ergebnisse der Untersuchungen am Sektorfeldgerät vorgestellt. Die thermische Zersetzung von **66** ist im Sektorfeldmassenspektrometer weniger wahrscheinlich als am FTICR, da die feste Probe direkt in das Hochvakuum der Ionenquelle injiziert wird und die Aufenthaltsdauer der Probe im Instrument nur einige Minuten beträgt, im Vergleich zu einigen Stunden bei den FTICR-Experimenten. Der Basispeak im EI-Massenspektrum von **66** entspricht der Masse von ionisiertem Benzol. Diese hohe Intensität des $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$ -Signals stützt die Hypothese, dass eine ET-beschleunigte Retrocyclisierung von **66** als ein spontaner Prozess während der Ionisation abläuft. Jedoch wird auch ein langlebiges $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{\bullet+}$ -Ion, formal das Mutterion **66**⁺ beobachtet. Zu Vergleichszwecken wurde versucht, das ionisierte Benzoldimer $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ (**67**⁺), das erwartete Produkt der [2+2]-Retrocyclisierung, herzustellen. Die Erzeugung von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ durch chemische Ionisation von Benzol erwies sich jedoch unter den angewendeten CI-Bedingungen als nicht möglich. Das Misslingen dieses Experiments ist vermutlich auf die geringe Bindungsenthalpie des ionisierten Benzoldimers zurückzuführen, die bei 200°C ca. 7 kcal/mol beträgt.^[154] Diese niedrige freie Bindungsenthalpie des Dimers stützt auch die Erwartung, dass Benzol als Hauptverlust aus $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ auftritt. Die Bildung von Benzol als Produkt wird auch durch andere Gasphasenstudien bestätigt, wie die Untersuchung des Gleichgewichts^[154c] $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+} \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ und die Elektronenionisation von neutralem $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, die ausschließlich zur Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\bullet+}$ und $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet+}$ führt.^[160]

Tabelle 6-1: Massendifferenzen (Δm in amu) der unimolekularen Zerfälle verschiedener metastabiler Ionen-Molekül-Komplexe^a

	-1	-2	-15	-26	-28	-40	-41	-65	-78	-81
66 ⁺	100	23	72	5	16				2	
66 /Cr ⁺				1	1 ^b				100	
Cr(C_6H_6) ₂ ⁺									100	
66 /Cr($\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$) ⁺									15	100

^a Intensitäten relativ zum Basispeak = 100.

^b Dieses wenig intensive Fragment könnte auch auf einen überlagernden Carbonylkomplex zurückzuführen sein.

Tabelle 6-2: Massendifferenzen (Δm in amu) der stoßaktivierten Zerfälle verschiedener Ionen-Molekül-Komplexe^a

	-1	-2	-3	-4	-15	-26	-28	-40	-41	-65	-78	-156
66 ⁺	100	18	6	4	54		24		11	8	4	
66 /Cr ⁺						1		1			100	16
Cr(C ₆ H ₆) ₂ ⁺											100	17

^a Intensitäten relativ zum Basispeak = 100.

Die durch EI von **66** erzeugten metastabilen $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ -Ionen zeigen eine Reihe von Fragmentierungen im Bereich von $\Delta m = 1$ bis $\Delta m = 78$, wobei $\Delta m = 78$ von vergleichsweise geringer Intensität ist (Tabelle 6-1). Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die gebildete, langlebige $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ -Spezies nicht, wie erwartet, primär zu zwei Benzolmolekülen zerfällt, sondern andere Fragmentierungskanäle bevorzugt. Der Verlust eines Methylradikals ($m/z = 15$) beispielsweise erfordert vor der Fragmentierung eine Reihe von Wasserstoffverschiebungen und deutet daher auf den Ablauf komplexer Umlagerungen hin. Diese sind für offenschalige Kohlenwasserstoffkationen gut bekannt.^[99] Kollisionsaktivierungsexperimente (CA) mit $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ bestätigen dieses Ergebnis der MI-Experimente (Tabelle 6-2), und auch *Charge Stripping*-Experimente (CS) (nicht gezeigt) liefern im Wesentlichen identische Fragmentierungsergebnisse wie die CA-Experimente. Das Neutralisations-Reionisations-Massenspektrum ($^+\text{NR}^+$) von $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ zeigt ein reichhaltiges Fragmentierungsmuster des Kohlenstoffgerüsts, aber auch dabei ist ionisiertes Benzol nicht sehr prominent.^[161] Zieht man in Betracht, dass NR-Experimente häufig wesentliche Energiedepositionen in den beteiligten Molekülen bewirken, dann erlaubt dieses Ergebnis zwei mögliche Folgerungen: Entweder trifft die Hypothese einer leicht zugänglichen [2+2]-Retrocyclisierung von **66**⁺ nicht auf das in der Gasphase isolierte Molekül zu oder das in dem beschriebenen Experiment erzeugte langlebige $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ Radikalkation entspricht nicht mehr der Struktur **66**⁺. So könnte es sein, dass **66**⁺ retrocyclisiert, aber ein geringer Anteil von **66**⁺ einer Isomerisierung unterliegt, deren Produkt ihrerseits keine Retrocyclisierung eingehen und, dass diese Ionen - anstelle von **66**⁺ - die langlebigen $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ -Ionen darstellen. Wenn man die enorme Anzahl möglicher $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}]^{*+}$ -Strukturen bedenkt und die Anstrengungen, die in Kapitel 5.1 und 5.4 beschrieben wurden, um wenige isomere Kohlenwasserstoffkationen zu differenzieren, liegt es auf der Hand, dass weitere massenspektrometrische Untersuchungen mit den denkbaren Isomeren^[99] extrem aufwendig wären und nicht in einer vertretbaren Zeit durchgeführt werden könnten. Zudem ist es äußerst fraglich, ob diese große Anzahl von

teilweise strukturell sehr ähnlichen Verbindungen mit Massenspektrometriemethoden überhaupt unterschieden werden könnten (vergl. Kapitel 5.4.5).

Der Vollständigkeit halber wurde **66** auch im Anionenmodus unter Verwendung von N₂O als CI-Gas untersucht. Dabei wird ein Anion detektiert, das formal **66**^{•-} entspricht. Dieser Befund ist erstaunlich, da viele geschlossenschalige Kohlenwasserstoffe keine positive Elektronenaffinität (EA) besitzen.^[106a] Eine ringgeöffnete Biscyclohexadienyleinheit könnte jedoch eine positive EA besitzen. Beispielsweise hat das Cyclohexadienylradikal eine EA von 0.6 eV.^[106a] Während sich die Kollisionsaktivierung von [C₁₂H₁₂]^{•-} als uneffektiv herausstellt, da Elektronenverlust überwiegt, zeigt die Ladungsumkehr von [C₁₂H₁₂]^{•-} ins Kation reichhaltige Fragmentierungen.^[162] Die Bildung von Benzol jedoch ist erneut nicht herausragend, und zwar weder als ionisiertes noch als neutrales Molekül. Folglich scheint die Cycloreversion in jedem Ladungszustand nur eine geringe Rolle für die [C₁₂H₁₂]^{+/-o/-}-Spezies zu spielen.

6.3 Protonenkatalyse der [2+2]-Cycloreversion von Dibenzol*

Wie oben gezeigt wurde, geht das aus **66** erzeugte C₁₂H₁₂^{•+}-Radikalkation vorzugsweise keine [2+2]-Cycloreversion unter Bildung von Benzol ein, sondern andere Reaktionskanäle werden favorisiert. Offenbar widerspricht das den früheren Beobachtungen, dass der ET-katalysierte Prozess 10⁵ mal schneller ist als die thermische Retrocyclisierung von **66**.^[152] Als Erklärung dafür kann es neben der Beteiligung von anderen C₁₂H₁₂^{•+}-Isomeren als **66**^{•+} noch andere Ansätze geben. Eine denkbare Erklärung wäre z. B. eine Protonenkatalyse anstelle der ET-Katalyse, die auch für andere vermeintliche ET-katalysierte Reaktionen beobachtet wurde.^[163] Trotz vermehrter Anstrengungen war es in CI-Experimenten mit verschiedenen Reaktionsgasen (H₂, CH₄, *i*-C₄H₁₀ und H₂O) nicht möglich, [**66** + H⁺] zu erzeugen. Stattdessen wurde in Gegenwart von **66** immer C₆H₇⁺ als dominierende Spezies erhalten. Diese Beobachtung könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Retrocyclisierung von [**66** + H⁺] und nicht die von **66**^{•+} so schnell ist, so dass der Nachweis von langlebigem [**66** + H⁺] unter Massenspektrometriebedingungen verhindert wird. Dieser Befund könnte die These der protonenkatalysierten Retrocyclisierung stützen. Allerdings konnte durch Kontrollreaktionen

*Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden in Kooperation mit O. Wiest und D. Reddy erzielt.

gezeigt werden, dass dies in Lösung nicht der Fall ist. So wird die mit Amminiumsalzen katalysierte Cycloreversion von **66** durch Zugabe von 2,6-Di-^tbutylpyridin als Base nicht verlangsamt.^[164] Die Reaktion wird auch durch photoinduzierten ET effizient katalysiert, wozu Trisanisylpyryliumtetrafluorborat als Sensibilisator verwendet wurde, das keine Spuren von Säure enthält, die oft als Verunreinigung in Amminiumsalzen gefunden wird. Weitere Kontrollexperimente zeigten, dass die [2+2]-Retrocyclisierung von **66** unter diesen Bedingungen nicht auf direkte Photoreaktionen von neutralem **66** oder auf die schwachen Lewissäureeigenschaften des Pyryliumsalzes zurückzuführen sind. Daher kann geschlossen werden, dass Protonenkatalyse nicht für die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in Lösung verantwortlich ist. Alternativ könnte die Reaktion über eine der vielen möglichen Umlagerungen von **66**^{•+} verlaufen. Die Untersuchung der ET-induzierten Reaktion durch ¹H-NMR in Deuterochloroform zeigte jedoch Benzol als einziges beobachtbares Produkt. Folglich können mögliche Nebenprodukte nur zu einem Anteil von weniger als ~2% gebildet werden.

6.4 Metallkatalyse der [2+2]-Cycloreversion von Dibenzol

Atomare Metallionen können als einfachste Modelle für die Katalyse der Retrocyclisierung von **66** durch (geschlossenschalige) Lewissäuren oder (offenschalige) Metallverbindungen dienen. Wie in Kapitel 3 für die Reaktionen von Dienen und Alkinen gezeigt wurde, sind Metallionen in der Lage, Cycloadditionsreaktionen zu vermitteln. Aus der kondensierten Phase sind auch viele Metallvermittlungen formal symmetrieverbotener Cycloadditionsreaktionen^[165] bekannt. Daher kann erwartet werden, dass Metalle auch die Rückreaktion einer [2+2]-Cycloaddition vermitteln können. Für die Untersuchung einer solchen Metallkatalyse ist die Wahl des Metalls wichtig, da das Metall nicht wie z. B. Kupfer als reiner Zuschauer fungieren sollte (vergl. Kapitel 6.1 und 3.1.1). Wenn das Metall hingegen die spontane Retrocyclisierung initiieren würde, wäre die Bildung von detektierbaren Mengen **66**/M⁺ nicht möglich. So misslang beispielsweise der Versuch, **66**/Fe⁺ zu erzeugen, da das der Masse von [Fe,C₁₂H₁₂]⁺ entsprechende Ion nur für einige Sekunden nach der Probenzugabe in der Quelle detektiert werden konnte. Folglich wurde atomares Cr⁺ gewählt, das, wie in Kapitel 3 gezeigt, in Bezug auf die Vermittlung von Cycloadditionen wesentlich weniger reaktiv als Fe⁺, aber reaktiver als Cu⁺ ist.^[46a,158a] Unter Verwendung von Cr(CO)₆ und **66** als Vorläufer ist es möglich, einen Komplex der Masse $m/z = 208$ zu erzeugen, der entweder **66**/Cr⁺ oder aber

dem ionisierten Bisbenzolkomplex $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ zugeordnet werden könnte.^[166] Daher wurden die Spektren von dem vermeintlichen $\mathbf{66}/\text{Cr}^+$ mit denen von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$, die unabhängig aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Benzol erzeugt worden waren, verglichen. Die MI- und CA-Spektren des vermeintlichen $\mathbf{66}/\text{Cr}^+$ (s. Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2) zeigen den Verlust von Benzol als Hauptfragmentierung und sind zu denen von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ ähnlich. Geringe Unterschiede können durch den höheren Energiegehalt von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ erklärt werden, wenn dieses im Gegensatz zur Assoziation von Benzolliganden durch Retrocyclisierung aus transientem $\mathbf{66}/\text{Cr}^+$ gebildet wird.^[70] Genauso ist das NR-Spektrum^[167] von vermeintlichem $\mathbf{66}/\text{Cr}^+$ sehr ähnlich dem von unabhängig erzeugtem $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ (vergl. Kapitel 5).^[166]

Anzeichen für die Bildung von intaktem $\mathbf{66}/\text{Cr}^+$ wurden hingegen durch die Ionisierung einer Mischung aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\mathbf{66}$, und 1,3,5- d_3 -Benzol^[168] erhalten, welche $[\text{Cr}, \text{C}_{18}, \text{H}_{15}, \text{D}_3]^+$ -Ionen liefert. Da das Auftreten eines Benzol-Trisaddukts für Cr^+ unwahrscheinlich ist,^[56b] deutet dieser Befund auf den bisligierten Komplex $\mathbf{66}/\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3)^+$ hin. Das MI-Spektrum dieses Komplexes zeigt überwiegend den Verlust von 1,3,5- d_3 -Benzol. Für den hypothetischen Fall eines Komplexes mit drei äquivalenten Benzolliganden würde ein Fragmentierungsverhältnis von $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$ von 2:1 erwartet werden, wenn man Isotopeneffekte vernachlässigt. Das experimentell beobachtete Verhältnis von ungefähr 1:7 belegt hingegen, dass es sich nicht um drei äquivalente Benzolliganden handeln kann. Daraus folgt, dass zwei Reaktionswege bei der Dissoziation von metastabilem $\mathbf{66}/\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3)^+$ konkurrieren: Der einfache Ligandenverlust des koordinierten 1,3,5- d_3 -Benzols und die Retrocyclisierung, gefolgt vom Verlust von unmarkiertem Benzol. Diese Konkurrenz von direktem Ligandenverlust und Bindungsaktivierung stimmt mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Verhalten von Chromkationen als moderate Vermittler elektrocyclischer Reaktionen überein. Es ist also neben dem signifikanten Auftreten der [2+2]-Retrocyclisierung möglich, $\mathbf{66}/\text{M}^+$ -Komplexe für $\text{M} = \text{Cr}$ und Cu zu erzeugen, während der Misserfolg mit $\text{M} = \text{Fe}$ auf die besseren Bindungsaktivierungseigenschaften dieses Metalls zurückzuführen ist, wie sie auch in Kapitel 3 für die [4+2]-Cycloaddition beschrieben wurden. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass Übergangsmetalle tatsächlich die Retrocyclisierung beeinflussen können, jedoch scheint diese Eigenschaft auf die aktivsten Metalle beschränkt zu sein. Betrachtet man die experimentellen Bedingungen der Untersuchungen in Lösung, erscheint die metallkatalytisch induzierte Retrocyclisierung von $\mathbf{66}$ daher unwahrscheinlich.

6.5 Matrixexperimente zur Reaktivität von Dibenzol*

Um weiteren Einblick in die kinetische Stabilität des Moleküls 66^{*+} zu bekommen, wurden Matrixexperimente durchgeführt. Dazu wurde **66** entweder in einer Mischung von CFCl_3 und $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ („Freonmischung“, FM) gelöst oder mit einer äquimolaren Menge CH_2Cl_2 (das als Elektronenfänger fungiert) und einem ca. 1000-fachen Überschuss an Ar bei 20 K auf eine CsI-Platte aufgebracht. Da **66** nur wenig flüchtig ist, wurde auf -28°C gekühltes **66** in einen Strom von Ar/ CH_2Cl_2 über die Probe geleitet. Die Ionisierung der Lösung wurde durch Bestrahlen der Freonlösung mit 0.5 Mrad eines MeV ^{60}Co γ -Strahlers oder durch Bestrahlung der Ar-Matrix mit Röntgenstrahlen in keV-Stärke erreicht.^[169] Der sich anschließende Transfer der Elektronenlöcher in der Matrix führt zur Ionisierung des Substrates **66**, wobei die Elektronen durch Freon oder in der Ar-Matrix durch CH_2Cl_2 abgefangen werden. Elektronenabsorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Lambda 900 Instrument aufgenommen.

Abbildung 6-2 zeigt die Elektronenabsorptionsspektren (400 – 2000 nm), die von ionisiertem **66** (a) bei 12 K in Ar und (b) bei 77 K in einer Freonmischung aufgenommen wurden.

Beide Spektren zeigen sehr ähnlich geformte, intensive Banden, deren Maxima bei 890 nm für (a) und bei 900 nm für (b) liegen. Diese Banden sind charakteristisch für den sogenannten Ladungsresonanzübergang im Benzoldimerkation 67^{*+} .^[170] Die dritte Linie (c) zeigt das Spektrum der 0.2 M Lösung von Benzol in FM. Konzentrationen in dieser Höhe werden im allgemeinen benutzt, um dimere Kationen von aromatischen Verbindungen zu beobachten: Die so er-

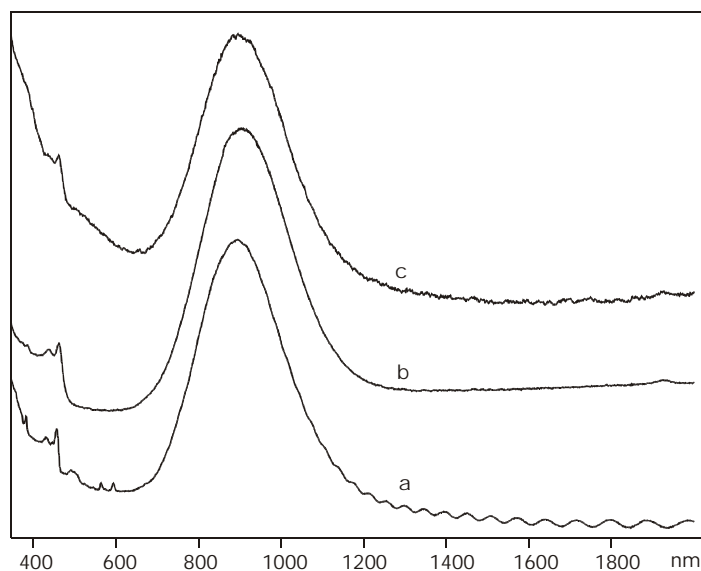


Abbildung 6-2: Elektronenabsorptionsspektrum von ionisiertem **66** a) in Argon bei 12 K und b) in Freon bei 77 K. Spektrum c) wurde durch Ionisation einer 0.2 M Lösung von Benzol in Freon erhalten.

* Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden in Kooperation mit T. Bally und C. Carra erzielt.

zeugte NIR-Bande ist identisch in Position und Form zu der aus **66** in FM erzeugten Bande (b). Dies zeigt, dass **66** zumindest teilweise während des Experiments zerfällt. Durch UV- und IR-Spektren konnte für die Ar-Matrixexperimente gezeigt werden, dass vor der Ionisierung von **66** kein Benzol vorhanden ist. Es kann angenommen werden, dass das Gleiche für die FM-Experimente gilt, bei denen **66** während der Probenvorbereitung nicht über 0 °C erwärmt wurde. Es ist jedoch zu prüfen, ob intakte Reste von **66**^{•+} nach der Ionisierung verbleiben. Um diese Frage zu beantworten, müssen die elektronischen Strukturen von **66**^{•+} in Betracht gezogen werden. Laut Gleiter und Gubernator^[149b] kann **66** als ein Paar von Butadieneinheiten angesehen werden, die über die C-C σ -MOe des Cyclobutanrings durch den Raum wechselwirken. Da nur die Kombination der Bindungen der Butadien π -HOMOe die richtige Symmetrie besitzt, um mit den σ -MOe von Cyclobutan zu interagieren, führt das zur Aufspaltung der beiden höchsten π -MOe, welche sich dem Photoelektronenspektrum zu Folge auf 0.67 eV beläuft.^[149b] Es kann erwartet werden, dass diese Energiedifferenz mit der Relaxation in die Radikalkationengeometrie ansteigt. Tatsächlich sagen CASPT2-Rechnungen für **66**^{•+} (siehe Kapitel 6.6) einen elektronischen $^2A_u \rightarrow ^2B_g$ Übergang bei 0.9 eV (1380 nm) mit erheblicher Oszillatorstärke voraus. Wie jedoch aus Abbildung 6-2 ersichtlich ist, konnte keinerlei Bande oberhalb von 900 nm (1.37 eV) detektiert werden; auch nicht im Freonmatrixexperiment (Abbildung 6-2b), bei dem die Überschussenergie schnell abgeführt wird.

Obwohl die CASPT2-Methode normalerweise die ersten elektronischen Übergänge organischer Radikalkationen innerhalb eines Fehlers von ± 0.25 eV voraussagt, sollte ausgeschlossen werden, dass die Prognose um 0.5 eV abweicht und der $^2A_u \rightarrow ^2B_g$ Übergang unter der Ladungsresonanzbande von **67**^{•+} liegt. Da zu erwarten ist, dass **66**^{•+} photochemisch in **67**^{•+} umgewandelt wird, wurden die Proben, mit denen die Spektren in Abbildung 6-2 erzeugt wurden, Licht verschiedener Wellenlängen (1200 nm – 300 nm) ausgesetzt. Sogar anhaltende Bestrahlung durch einen Pyrex-Filter führte zu keinen Veränderungen im Spektrum (a) oder (b). Da in dem entsprechenden Differenzspektrum sogar kleinste spektrale Veränderungen detektiert werden können, kann die obere Grenze für verbliebenes **66**^{•+} im Bereich von wenigen Prozent angesiedelt werden.

Diese Ergebnisse scheinen im Widerspruch zu der Beobachtung zu stehen, dass langlebige (im Bereich von Mikrosekunden) $C_{12}H_{12}^{•+}$ -Mutterionen in den oben beschriebenen Massenspektrometrieexperimenten zugänglich sind. Jedoch muss man dabei bedenken, dass die

Lochleitung in dem Solvens, durch welche die Ionisierung in diesen Matrixexperimenten möglich wird, um einige eV exotherm ist. Diese Überschussenergie, die auf das anfängliche Mutterion übertragen wird, kann nicht ohne Weiteres abgeführt werden. Das könnte zur Folge haben, dass keine Beobachtung von metastabilen Mutterionen in der Ar-Matrix möglich ist. Dieser Effekt ist in FM jedoch sehr viel schwächer ausgeprägt, wo der gesamte Transfer viel weniger exotherm ist und die Überschussenergie viel besser abgeführt werden kann. Beispielsweise konnten instabile Kationen, wie ionisiertes Dewarbenzol, in FM beobachtet werden.^[171] Da aber in den FM-Experimenten keine Anzeichen für die Gegenwart des Mutterions 66^{*+} existieren, kann geschlussfolgert werden, dass entweder a) der Zerfall von 67^{*+} bei der Ionisierung erfolgt, b) der Zerfall bei 77 K innerhalb eines Zeitraums von Minuten erfolgt oder c) 66^{*+} nach der Ionisierung noch vorliegt, aber keine Absorption im Bereich 400 - 1200 nm zeigt und im wesentlichen photostabil ist. In Anbetracht der oben erwähnten Rechnungen zu den elektronischen Strukturen erscheint die letzte Möglichkeit sehr unwahrscheinlich, woraus zu schließen ist, dass die Barriere der Cycloreversion von 66^{*+} nach 67^{*+} gering ist. Betrachtet man die 14 kcal/mol hohe Aktivierungsenergie für die analoge Cycloreversion des Cyclobutanradikalkations (welche um 5 kcal/mol endotherm ist)^[172] und die beachtliche Exothermie der Cycloreversion von 66^{*+} , so ist eine niedrige Barriere für diesen Prozess durchaus wahrscheinlich.

6.6 Quantenchemische Berechnungen*

Zur weiteren Untersuchung der kinetischen Stabilität von 66^{*+} und dessen Zerfall zu 67^{*+} wurden quantenchemische Rechnungen angestellt und die Potenzialenergiefläche $66^{*+} \rightarrow 67^{*+}$ berechnet. Die Geometrieoptimierungen von 66^{*+} und seinen Umlagerungsprodukten wurden mit Hilfe von B3LYP-Hybrid-Dichtefunktional-Methoden^[173] und einem 6-31G*-Basissatz zur Modellierung der Einelektronendichte durchgeführt. Alle auf B3LYP berechneten stationären Punkte wurden Frequenzanalysen unterzogen. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian 98 Programm durchgeführt.^[174]

*Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden in Kooperation mit T. Bally und C. Carra erzielt.

In Abbildung 6-3 ist die mit B3LYP berechnete Hyperfläche für die Umsetzung von 66^{*+} nach 67^{*+} über 68^{*+} dargestellt. Die Bindungslänge (r) der Cyclobutaneinheit ist gegenüber der ungeladenen Spezies **66** deutlich verlängert (von 1.58 Å auf 1.65 Å). Die Ionisierung von **66** ist also bereits der erste Schritt auf dem Reaktionsweg zu **67**. Die Energie der Übergangsstruktur $68a^{*+}$ liegt um nur 1.7 kcal/mol oberhalb der Energie von 66^{*+} und unterscheidet sich von 66^{*+} dadurch, dass eine der C-C-Bindungen, die die beiden Cyclohexadieneinheiten verbinden, gebrochen wurde und dass die Cyclohexadienyleinheiten gegeneinander verdreht sind (Abbildung 6-4). Eine ähnliche Struktur besitzt das Minimum $68b^{*+}$, das sich nur durch einen größeren Abstand r unterscheidet. Weitere Torsion der Bis-Cyclohexadienyleinheiten zur C_{2h} -Symmetrie führt zu Struktur $68c^{*+}$, welche auf der Hyperfläche ein Sattelpunkt für die Umwandlung zweier identischer C_2 -Strukturen ist.

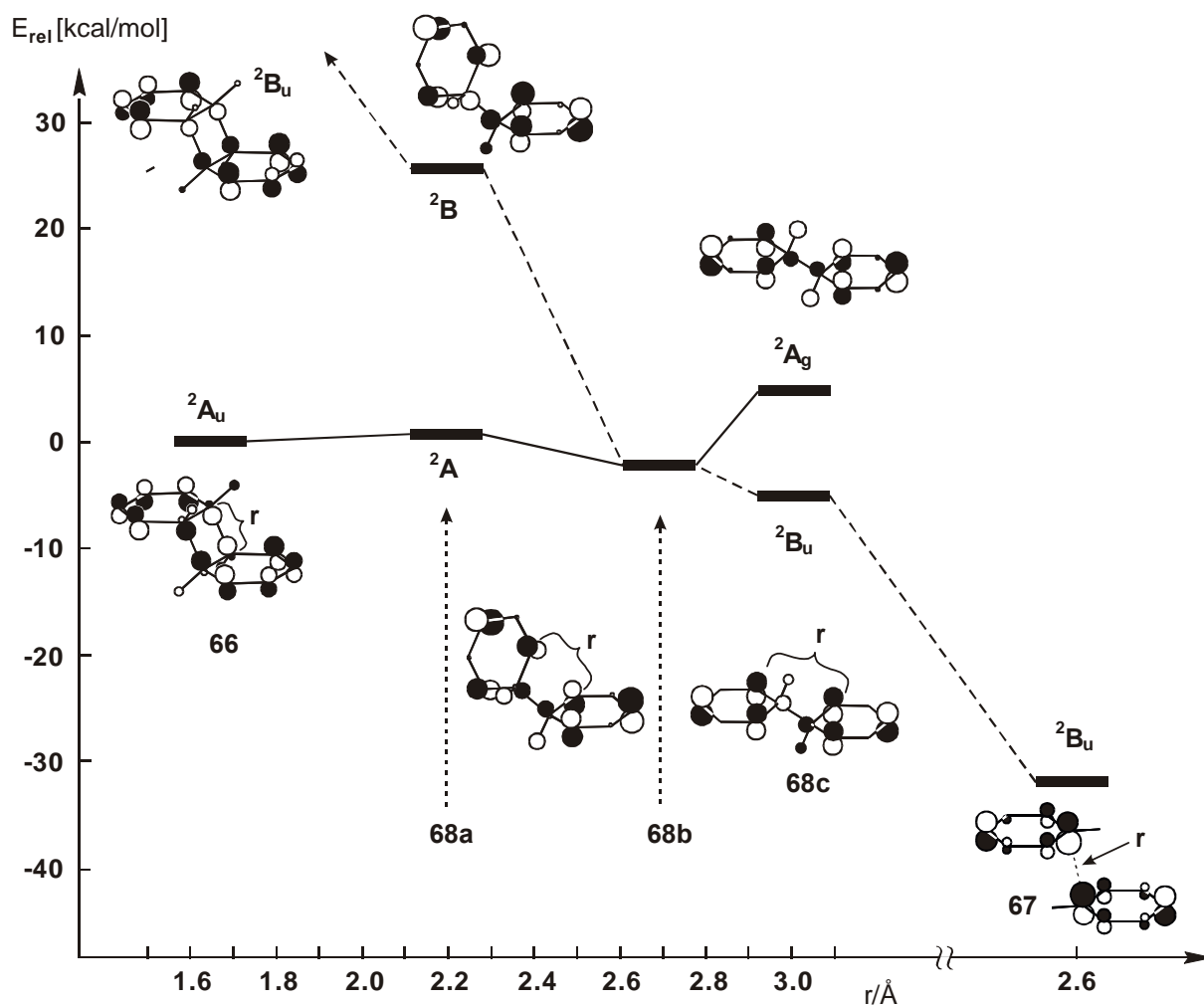


Abbildung 6-3: Potenzialenergiehyperfläche der Umsetzung von 66^{*+} nach 67^{*+} über 68^{*+} .

Die elektronischen Zustände (d.h. die SOMOe) der bisher betrachteten Strukturen sind alle symmetrisch in Bezug auf die zweizählige Drehachse längs des Moleküls (2A in **68a⁺** und **68b⁺**, 2A_u in **66⁺**, 2A_g in **68c⁺**). Die 2A_g -Symmetrie in Struktur **68c⁺** entspricht aber nicht mehr dem elektronischen Grundzustand, da der 2B_u -Zustand energetisch niedriger liegt. Folglich muss auf dem Reaktionspfad von **66⁺** nach **67⁺** ein Zustandswechsel stattfinden. Die Geometrieoptimierung des 2B_u -Zustandes der Struktur **68c⁺** führt zu spontanem Zerfall in das Benzoldimerkation **67⁺**, in dem die Benzolringe mit einem Abstand von 2.86 Å getrennt vorliegen. Durch Frequenzrechnungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem 2B_u -Zustand von **67⁺** tatsächlich um die Gleichgewichtsstruktur des Grundzustands handelt. Die Bindungsenergie der beiden Benzolringe wurde zu 20.2 kcal/mol berechnet und mit den thermischen Korrekturen der Frequenzrechnungen zu $\Delta H_{298} = 18.2$ kcal/mol berichtigt. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem bei gleicher Temperatur bestimmten experimentellen Gasphasenwert von 20.6 ± 1.0 kcal/mol,^[154c] was die Verlässlichkeit der B3LYP-Rechnungen widerspiegelt. Die geringe Unterschätzung der Bindungsenergie ist für ein System dieser Größe im Rahmen des zu erwartenden Fehlers.

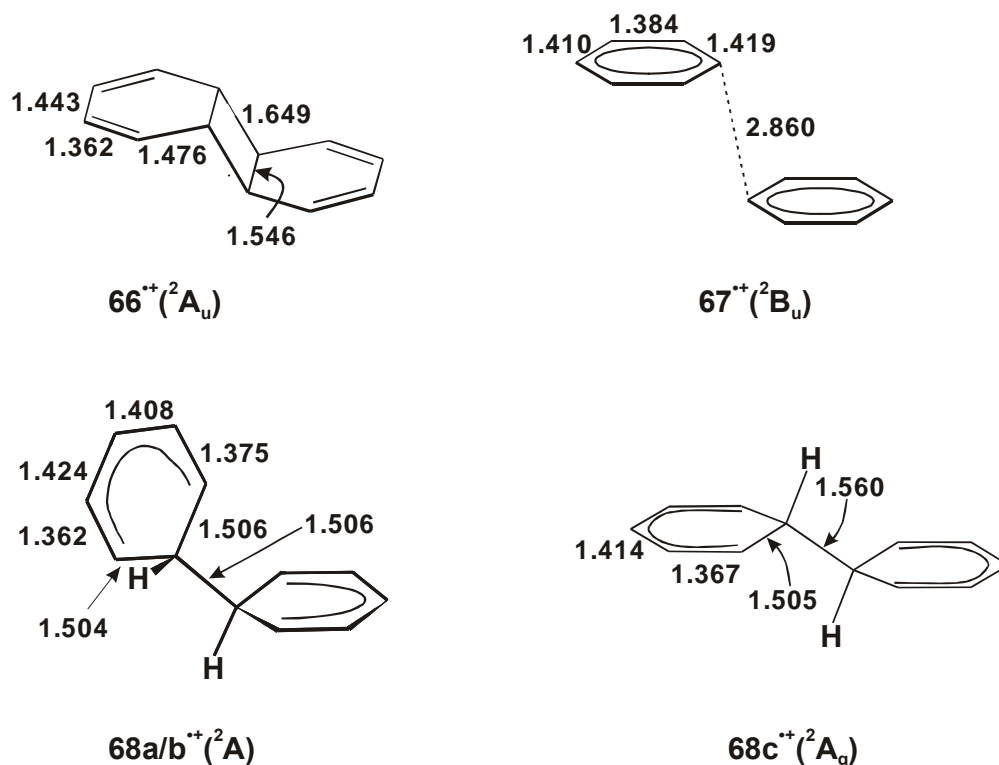


Abbildung 6-4: C-C-Bindungslängen der Minima **66⁺⁺**, **67⁺⁺**, **68a⁺⁺**, **68b⁺⁺** sowie der Übergangsstruktur **68c⁺⁺** in Å.

In Abbildung 6-3 ist neben der bereits diskutierten Hyperfläche des A-Zustands auch die für den B-Zustand berechnete dargestellt. Interessant ist dabei, dass die Gleichgewichtsgeometrie von $68b^{*+}$ nahezu entartet für die A- und B-Zustände ist. Dies deutet auf eine konische Durchdringung zwischen diesen beiden Zuständen der Struktur $68b^{*+}$ hin (wenn auch dies nicht der niedrigste Punkt der konische Durchdringung sein muss).^[175] In der Tat wird das System durch Verzerrung in C_1 -Symmetrie einen Weg finden, um diesen nicht-stationären Punkt zu umgehen. Die genaue Berechnung dieses Reaktionsweges ist auf Grund der Größe des Systems mit den verfügbaren verlässlichen Methoden nicht möglich. Dennoch ist die Energie der konischen Durchdringung sicher die obere Grenze für den höchsten Punkt, der auf dem Reaktionsweg vom Reaktand zum Produkt auf der Grundzustandshyperfläche zu durchlaufen ist. Folglich sagt die theoretische Betrachtung der Reaktion $66^{*+} \rightarrow 67^{*+}$ eine fast vernachlässigbare Barriere voraus; insbesondere dann, wenn Überschussenergie nicht effizient abgeleitet werden kann. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Matrix-isolationsexperimenten und den ET-Experimenten (vergl. Kapitel 6.3 und 6.5).

6.7 Zusammenfassung

Für Massenspektrometrieexperimente konnte gezeigt werden, dass intaktes Dibenzol **66** über Standardeinlasssysteme in die Instrumente eingebracht werden kann. Obwohl das Elektronenionisations-Spektrum (EI) von **66** von ionisiertem Benzol dominiert wird, welches auf [2+2]-Cycloreversion zurückgeführt werden kann, konnte die Existenz eines Moleküliions mit einer Lebenszeit von mindestens einigen Mikrosekunden nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigen unimolekulare und kollisionsaktivierte Zerfälle der langlebigen $C_{12}H_{12}^{*+}$ -Ionen nicht den Verlust von neutralem Benzol als Hauptfragmentierung, wie dies für eine rasche Retrocyclisierung erwartet werden würde. Diese Ergebnisse scheinen der Vorstellung, dass die Retrocyclisierung von **66** auf Grund der dramatischen Beschleunigung des Zerfalls durch Elektronen-Transfer bei der Ionisierung überwiegen sollte, zu widersprechen.^[152] Sowohl die Matrixexperimente als auch die theoretischen Rechnungen deuten jedoch darauf hin, dass es unwahrscheinlich ist, dass das Radikalkation 66^{*+} für längere Zeit stabil ist, auch wenn eine Abschätzung der Lebenszeit nicht möglich ist. Eine plausible Erklärung dieser Diskrepanz liegt in der enormen Empfindlichkeit der Massenspektrometrie. Möglicherweise werden mit dieser Methode geringe Mengen von intaktem oder umgelagertem $C_{12}H_{12}^{*+}$ detektiert, die mit den Methoden für die kondensierte Phase experimentell nicht nachgewiesen werden können.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Bestimmung der Reaktivitäten und intrinsischen Eigenschaften von Metallkomplexen und organischen Verbindungen sind massenspektrometrische Methoden ausgezeichnet geeignet. In Verbindung mit dem Einsatz selektiv isotoopenmarkierter Verbindungen, quantenchemischer Rechnungen und von Matrixisolationsexperimenten können Einblicke in die Energetik und Kinetik der Reaktionen, in die Strukturen der gebildeten Intermediate und Produkte sowie in die thermochemischen Eigenschaften gewonnen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden anhand ausgewählter Beispiele die Reaktivität und der Charakter von Aromaten sowie deren Metallkomplexen in der Gasphase untersucht.

Die Übergangsmetall-vermittelte [4+2]-Cycloaddition mit anschließender Eliminierung dient als Beispiel einer gezielten Darstellung von Aromaten. Es wird gezeigt, dass die metallvermittelten Reaktionen von Butadien sowie von Benzocyclobuten mit Acetylen im Wesentlichen über denselben Mechanismus verlaufen. Als Voraussetzung für die Umsetzung eines Benzocyclobutens in einer [4+2]-Cycloaddition entsteht in einem zusätzlichen Reaktionsschritt ein o-Chinodimethan/ M^+ -Komplex der als Dien fungiert. Zum Ablauf der weiteren Reaktion werden für das folgende Szenario weitgehende Belege gefunden: Die vom Metall koordinierten Dien- und Alkineinheiten durchlaufen unter *covalent assistance* des Metalls eine [4+2]-Cycloaddition, in deren Folge ein zyklisches 1,4-Dien gebildet wird. Die anschließende metallvermittelte Eliminierung von molekularem Wasserstoff führt zu einem M^+ /Aromat-Komplex. Der Einfluss von Substituenten auf die Fe^+ -vermittelte [4+2]-Cycloaddition ist für die Systeme Fe^+ /Butadien/Acetylen und Fe^+ /Benzocyclobuten/Acetylen sehr ähnlich: Während Substituenten in terminaler Stellung am Dien die Cyclisierung behindern, haben Substituenten am Alkin kaum Einfluss auf die Reaktion.

Als Beispiel für eine Elektronentransfer-katalysierte [2+2]-Cycloreversion wird die Reaktion von Dibenzol sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase und mit Hilfe theoretischer Methoden untersucht. Während am Massenspektrometer ein langlebiges $C_{12}H_{12}^{\bullet+}$ detektiert werden kann, zeigen sowohl Matrix- und Elektronentransferexperimente

als auch quantenchemische Rechnungen, dass dieses Radikalkation wahrscheinlich nicht über längere Zeit stabil ist, sondern eine Cycloreversion zu Benzol und ionisiertem Benzol durchläuft. Eine Erklärung für die Diskrepanz dieser Ergebnisse könnte in der außergewöhnlichen Empfindlichkeit der Massenspektrometrie liegen: geringste Mengen von Dibenzol oder einem isomeren Umlagerungsprodukt, welche mit den anderen Methoden nicht nachweisbar sind, könnten im MS-Experiment detektierbar sein.

Am Beispiel von kationischen, anionischen sowie metallgebundenen C_6H_6 -Isomeren wird die Charakterisierung von Aromaten und isomeren Kohlenwasserstoffen systematisch studiert. Eine derartige massenspektrometrische Unterscheidung von isomeren Verbindungen ist für die Identifikation der Produkte von Gasphasenreaktionen essenziell.

Die Untersuchung von verschiedenen $C_6H_6^{\bullet+}$ -Isomeren belegt, dass weder MI-, CA- noch CS-Techniken in der Lage sind, zwischen diesen Kohlenwasserstoffen zu differenzieren. Neutralisations-Reionisations-Experimente ($^+NR^+$) können lediglich uncharakteristische Unterschiede in den Fragmenten aufzeigen. Erst durch Ladungsumkehrexperimente ($^+CR^-$) ließen sich strukturcharakteristische Fragmente erzeugen.

Der Wert der $^+CR^-$ -Methode bei Strukturaufklärungen wird durch Anwendung auf das Problem des Zerfalls von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen bestätigt: Mit Hilfe der $^+CR^-$ -Methode kann die in der Literatur diskutierte Frage, ob es sich bei dem aus ionisiertem Naphthalin entstehenden $C_8H_6^{\bullet+}$ um Phenylacetylen- oder Benzocyclobutadien-Kationen handelt, geklärt werden. Als Hauptkomponenten können neben ionisiertem Phenylacetylen auch das offenkettige 2,4,6-Octatriin ausgeschlossen werden, wohingegen die Bildung von ionisiertem Benzocyclobutadien mit den Ergebnissen der $^+CR^-$ -Experimente übereinstimmt.

In einem allgemeineren Zusammenhang kann festgehalten werden, dass $^+CR^-$ -Experimente zu den wenigen Massenspektrometriemethoden gehören, die strukturcharakteristische Informationen über Kohlenwasserstoffkationen liefern. Folglich stellen $^+CR^-$ -Experimente eine wertvolle Methode zur Charakterisierung von Aromaten und deren isomeren Kohlenwasserstoffen dar, auch wenn diese Technik auf Grund der geringen Effizienz noch Optimierungspotential hat.

Der Nachweis von verschiedenen C_6H_6 -Anionen ist nicht nur im Hinblick auf die Möglichkeiten zur Charakterisierung von Kohlenwasserstoffen, sondern insbesondere auch wegen der negativen Elektronenaffinität der meisten C_6H_6 -Isomere von Interesse. Es gelingt in dieser Arbeit, neben dem einzigen bislang bekannten $C_6H_6^{\bullet-}$ -Isomer drei weitere stabile

$C_6H_6^{\bullet-}$ -Isomere nachzuweisen. Die eindeutige Aufklärung der Strukturen dieser Isomere ist damit noch offen.

Die Charakterisierung von C_6H_6/Fe^+ -Isomeren wird am Beispiel von metallgebundenen Aromaten und deren Isomeren vorgenommen. In diesem Fall liefern MI- und CA-Experimente eine Methode zur eindeutigen Unterscheidung der betrachteten Isomere.

Um einen genaueren Einblick in die Wechselwirkung von Aromaten mit Metallionen zu erhalten, wird eine umfangreiche systematische Studie zu den thermochemischen Daten, insbesondere zu den Bindungsdissoziationsenergien (BDEn), von Metall-Aren-Komplexen durchgeführt. Dabei wird der Einfluss von verschiedenen Substituenten, von der Größe des aromatischen Systems, von Heteroatomen im aromatischen Ring und von Deuteriummarkierungen untersucht. Für alle betrachteten Übergangsmetalle (Cr, Mn, Fe) wird gezeigt, dass elektronenschiebende Substituenten die Metall-Aromat-BDE steigern, während elektronenziehende Gruppen sie senken. Außerdem kann für die untersuchten Reihen nachgewiesen werden, dass Korrelationen zwischen den BDEn der Metall-Komplexe und den Ionisierungsenergien (IEn) der entsprechenden Liganden existieren. Diese Zusammenhänge können mit Hilfe eines einfachen MO-Modells erklärt werden. Die hier präsentierten Ergebnisse ermöglichen es, Voraussagen über die BDEn der Metall-Aren-Komplexe zu machen, wenn die IEn der Liganden bekannt sind.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen tragen zur Aufklärung der Mechanismen pericyclischer Reaktionen bei. Darüber hinaus werden grundlegende Arbeiten zur Charakterisierung von Aromaten und deren Metallkomplexen präsentiert, die auch für künftige Studien von fundamentalem Interesse sein werden. Insbesondere die ermittelten Bindungsdissoziationsenergien von Metall-Aren-Komplexen und die vorgestellte Methode zur ihrer Voraussage werden nicht nur für Gasphasenstudien, sondern auch für quantenchemische Rechnungen sowie für die Spektroskopie von Interesse sein. Die beschriebenen Methoden zur Charakterisierung isomerer Kohlenwasserstoffe werden immer dann von Bedeutung sein, wenn Reaktionen, die zu Kohlenwasserstoffen unbekannter Struktur führen, durch Massenspektrometrie aufgeklärt werden sollen. Für zukünftige Strukturaufklärungen wäre insbesondere eine breitere Anwendbarkeit der $^+CR^-$ -Methode erstrebenswert. Dazu müssen geeignete Techniken entwickelt werden, die durch effektivere Elektronenübertragung eine höhere Ionenausbeute gestatteten und so die Effizienz optimieren.

Auch quantenchemische Verfahren könnten verstärkt zur Untersuchung von unbekannten Produkten und Ionenstrukturen eingesetzt werden. Beispielsweise wäre es sinnvoll, die Strukturen der hier nachgewiesenen $\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$ -Isomere durch theoretische Berechnungen weiter aufzuklären.

8 Synthesen

Einige in dieser Arbeit verwendete organische Substanzen sind kommerziell nicht erhältlich und wurden daher synthetisiert. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die verwendeten Methoden sowie eine kurze Beschreibung der durchgeführten Synthesen.

Alle Substanzen wurden durch Destillation oder Umkristallisation und wenn nötig, auch durch präparative Gaschromatographie (HP 5750 F&M oder HP 5840 Series II, *Hewlett-Packard*) gereinigt. Die Produkte wurden spektroskopisch charakterisiert durch ^1H -NMR oder ^{13}C -NMR (270 MHz AM 270, *Bruker*; 400 MHz WH 400, *Bruker*) und/oder GC/MS (MAT-44S, *Finnigan-MAT*).

8.1 Synthese von 3-Methylcyclohexa-1,4-dien

Zur Synthese von 3-Methylcyclohexa-1,4-dien (**20**) wurde Benzoesäure mittels Birch-Reduktion in Cyclohexa-2,5-dien-1-carbonsäure überführt.^[176] Cyclohexa-2,5-dien-1-carbonsäure wurde mit LiAlH_4 zu Cyclohexa-2,5-dien-1-methanol reduziert,^[177] welches unter Behandlung mit Sulfonylchlorid^[177] und anschließender Reduktion mit LiAlH_4 das gewünschte Produkt **20** lieferte.^[178]

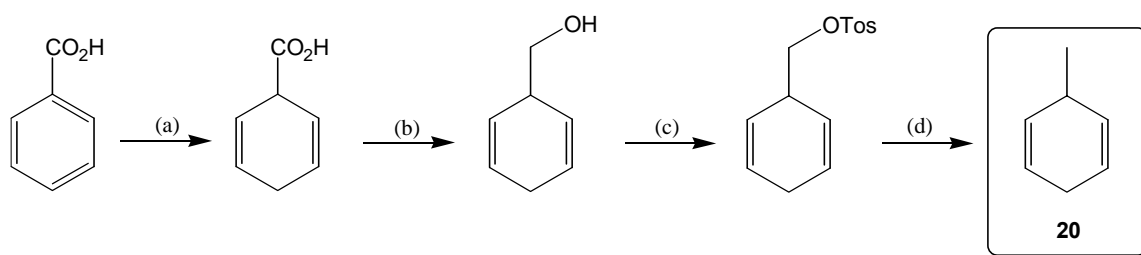


Abbildung 8-1: Reaktionsschema zur Synthese von Benzocyclobuten. (a) 1. $\text{EtOH}/\text{Na}/\text{NH}_3$ (fl.) 2. NH_4Cl (b) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$ (c) $\text{TsCl}/\text{Pyridin}$ (d) $\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}$.

8.2 Synthese von 6-Methylfulven

6-Methylfulven (**23**) wurde aus Acetylchlorid und Acetaldehyd dargestellt, die unter Katalyse von ZnCl_2 1-Chlorethylacetat bilden. Die Reaktion von 1-Chlorethylacetat mit Natriumcyclopentadienid führte nach Behandlung mit Et_3N zu dem gewünschten Produkt **23**. Auf Grund der geringen Stabilität von **23** darf die Temperatur während der Reaktion und der Aufarbeitung $0\text{ }^\circ\text{C}$ nicht überschreiten.

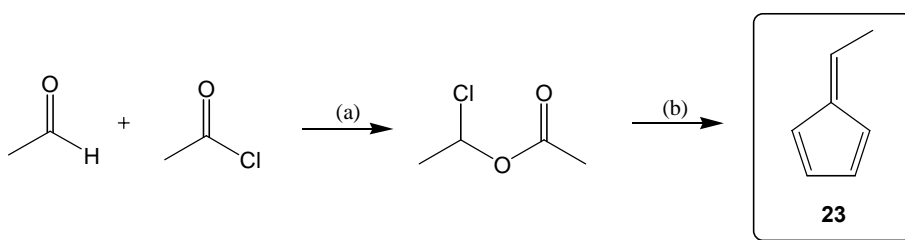


Abbildung 8-2: Synthesesequenz zur Darstellung von 6-Methylfulven: (a) $\text{ZnCl}_2/0\text{ }^\circ\text{C}$ (b) 1. $\text{NaCp/THF/0 }^\circ\text{C}$ 2. $\text{Et}_3\text{N/0 }^\circ\text{C}$

8.3 Synthese von 1,4-Dihydronaphthalin

Die Synthese von 1,4-Dihydronaphthalin, **28**, erfolgte analog zu Hückel und Bretschneider^[180] aus Naphthalin bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit Natrium in einem Gemisch aus Et_2O und Ammoniak und anschließender Hydrolyse mit Methanol. Das Produkt war durch geringe Mengen 1,2-Dihydronaphthalin verunreinigt und wurde in Et_2O aufgenommen und durch GC-Trennung gereinigt.

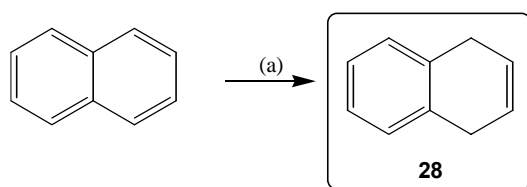


Abbildung 8-3: Synthese von 1,4-Dihydronaphthalin: (a) 1. $\text{Et}_2\text{O/Na/NH}_3(\text{fl.})$; 2. MeOH .

8.4 Synthesen von Benzocyclobuten-1-ol, 1-Chlorbenzocyclobuten und Benzocyclobuten

Benzocyclobuten (**30**) und dessen Derivate Benzocyclobutenol (**62a**) und Chlorbenzocyclobuten (**62b**) wurden in einer Reaktionssequenz hergestellt.^[181] Die Synthese von **62a** erfolgte durch Umsetzung von Anthranilsäure in Vinylacetat mit Hilfe von *iso*-Pentylnitrit und anschließende Hydrolyse mit Natriumcarbonat im Methanol-Wasser-Gemisch. Zur weiteren Synthese von **62b** wurde eine Chlorierung von **62a** mit PCl_5 in CCl_4 durchgeführt. Schließlich führt die Hydrierung von **62b** mit Palladium auf Aktivkohle (10 %) in ethanolischer Natriumacetatlösung zu **30**.

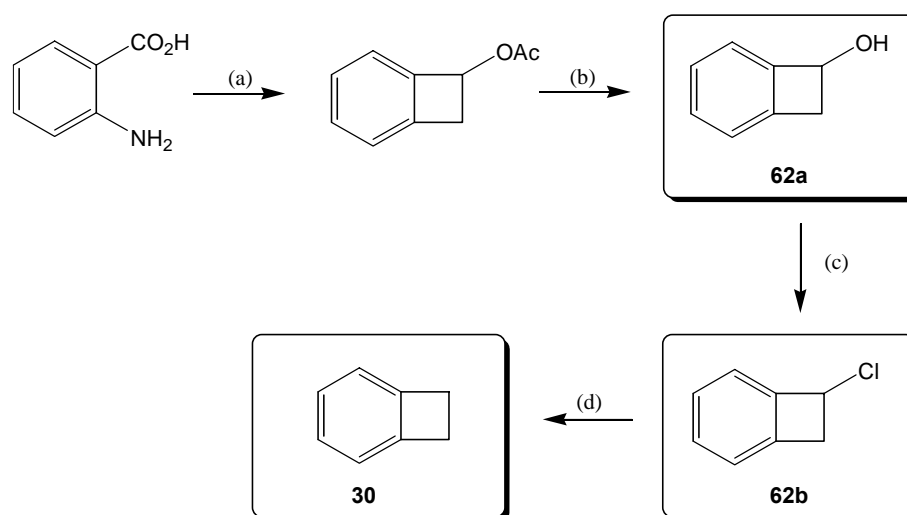


Abbildung 8-4: Reaktionsschema zur Synthese von Benzocyclobuten und dessen Derivaten: (a) *iso*-Pentylnitrit/Vinylacetat (b) Na_2CO_3 (c) PCl_5 (d) Pd/C 10 %.

8.5 Synthese von Benzocyclobuten-1,2-diol

Benzocyclobuten-1,2-diol (**32**) wurde in drei Schritten synthetisiert: Die Umsetzung von $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol mit Natriumiodid in Ethanol ergab ein *cis*-/*trans*-Gemisch von Dibrombenzocyclobuten,^[182] welches analog zu Noizaki et al. mit Silberacetat in Essigsäure (4 % H_2O) zu 1-Acetoxy-2-hydroxybenzocyclobuten reagiert und dann mit Natriumcarbonat basisch hydrolysiert wird, um das gewünschte Produkt zu bilden.^[183]

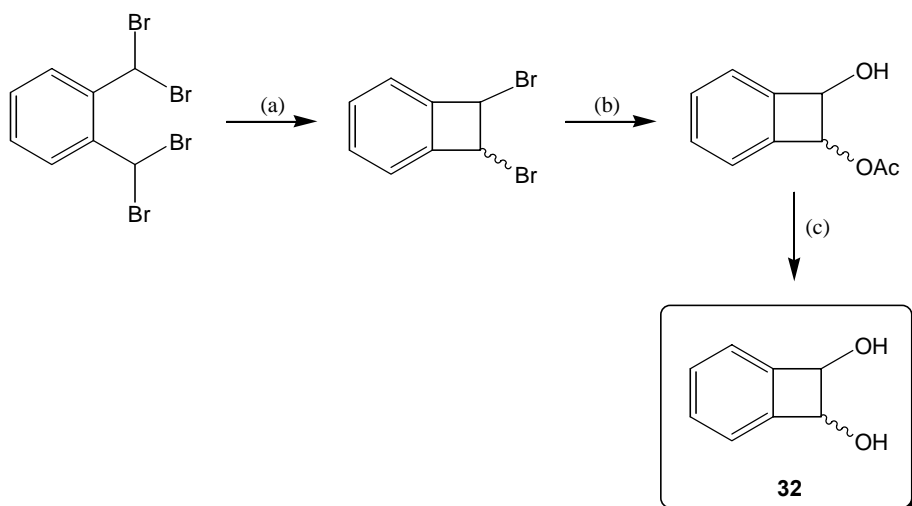


Abbildung 8-5: Synthesesequenz zur Darstellung von Benzocyclobuten-1,2-diol: (a) 1. NaI/EtOH; 2. H₂SO₃, (b) AgOAc/H₃O⁺ (c) Na₂CO₃/H₂O.

8.6 Synthesen von 2,2-d₂-1-Indanon und 1,1,3,3-d₄-2-Indanon

1,1,3,3-d₄-2-Indanon (**38a**) und 2,2-d₂-1-Indanon (**39a**) wurden aus den entsprechenden unmarkierten Indanonen durch mehrfache Isotopenaustauschprozesse mit D₂O (99,9 % D) hergestellt. Der Protonenaustausch erfolgte bei 2-Indanon durch 7-maliges Umsetzen mit D₂O ohne Katalysator unter Rückflusssieden und bei 1-Indanon durch 4-maliges Umsetzen mit D₂O/K₂CO₃ bei 40 °C.^[184]

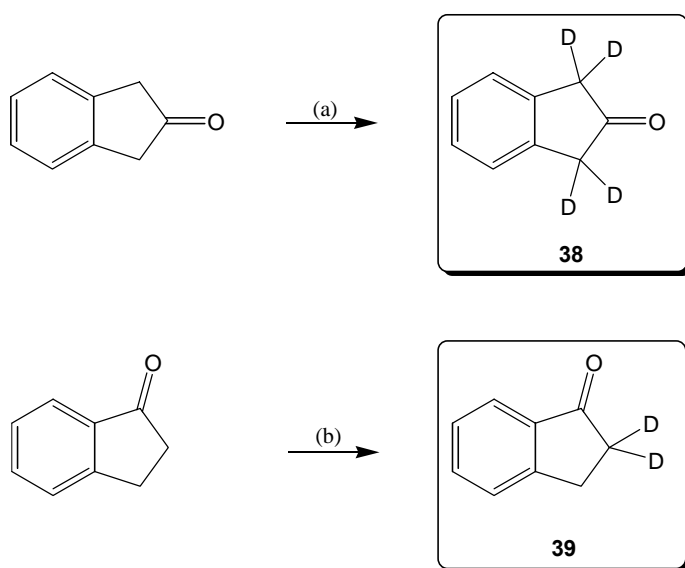


Abbildung 8-6: Synthese von 2,2-d₂-1-Indanon und 1,1,3,3-d₄-2-Indanon: (a) D₂O/100 °C (b) D₂O/K₂CO₃/40 °C.

8.7 Synthesen von 2,7-Dichlor-3,5-octadiin und 2,4,6-Octatriin

Die im folgenden beschriebene Reaktionssequenz liefert die Produkte 2,7-Dichlor-3,5-octadiin und 2,4,6-Octatriin (**56**). Dabei wird But-3-in-2-ol (a) mittels Glaserkupplung zu 3,5-Octadiin-2,7-diol umgesetzt,^[185] welches mit Thionylchlorid zu 2,7-Dichlor-3,5-octadiin reagiert. Weitere Behandlung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak führt zur Bildung von **56**.^[186]

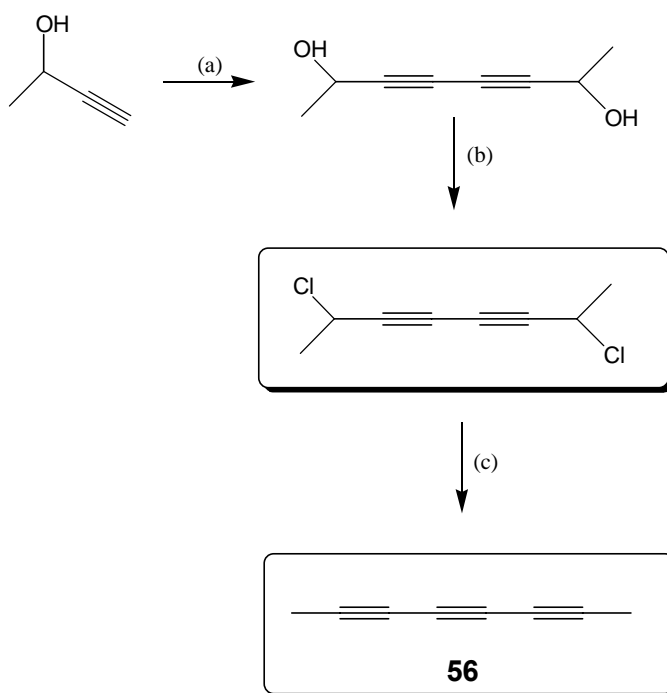


Abbildung 8-7: Synthesesequenz zur Darstellung von 2,7-Dichlor-3,5-octadiin und 2,4,6-Octatriin. (a) $\text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_3\text{O}^+/\text{O}_2$ (b) $\text{SOCl}_2/\text{Pyridin}$ (c) $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{fl.})$.

9 Literaturhinweise und Anmerkungen

- [1] a) A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Paris*, (ii) **1865**, 3, 98. b) A. Kekulé, *Bull. Acad. R. Belg.* **1865**, 19, 551. c) A. Kekulé, *Liebigs Ann.* **1866**, 137, 129.
- [2] H.-G. Franck, J. W. Stadelhofer, *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [3] a) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 313. b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121. c) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 213. d) K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 126, 93. e) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 353. f) M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 858. g) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 91.
- [4] a) N. M. M. Nibbering, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 279. b) H. Schwarz, *Das Massenspektrometer als Laboratorium*, Schering Lecture, Berlin 1992, 10, 1.
- [5] R. C. Dunbar, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, 11, 309.
- [6] a) W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York, 1973. b) W. L. Hase, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 258. c) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 1989. d) J. C. Lorquet, *Mass Spectrom. Rev.* **1994**, 13, 233.
- [7] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1952**, 38, 667.
- [8] a) O. K. Rice, H. C. Ramsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617. b) L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 225. c) R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.* **1951**, 55, 894. d) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 359.
- [9] Einige Ausnahmen bilden hier bevorzugt kleine Moleküle mit wenigen, weit auseinander liegenden Zuständen, die sogenannte „nicht-ergodische“ Dissoziationen zeigen. Siehe z. B.: a) G. Depke, C. Lifshitz, H. Schwarz, E. Tzidony, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 824. b) I. Oref, D. C. Tardy, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1407.
- [10] Als Obergrenze für den Zerfall eines angeregten Moleküls ist $k(E) = 10^{14} \text{ s}^{-1}$ anzunehmen, da dies der Dauer einer Schwingungsperiode entspricht.
- [11] Die kinetische Methode kann sowohl auf unimolekulare als auch auf stoßaktivierte Prozesse angewendet werden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich unimolekulare Reaktionen zur Bestimmung von thermochemischen Daten mit der kinetischen Methode verwendet.

- [12] a) R. G. Cooks, T. L. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1279. b) Eine neuere Übersicht: R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Kotiaho, S. A. McLuckey, *Mass Spectrom. Rev.* **1994**, 13, 287. c) Siehe auch: K. Vékey, *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 445.
- [13] Der Wert, der in dieser Arbeit für die am VG ZAB-HF-2F/AMD 604 durchgeführten Experimente verwendet wurde, beträgt $T_{\text{eff}} = 473 \text{ K}$, siehe: D. Schröder, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 504, 123.
- [14] a) E. Uggerud, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, 11, 389. b) R. Zahradnik, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 306.
- [15] a) F. Nakao, *Vacuum* **1975**, 25, 431. b) J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, 33, 149.
- [16] a) D. Schröder, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1992. b) D. Schröder, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [17] Siehe beispielsweise: a) P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, 5, 245. b) T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5183. c) T. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5355. d) T. Su, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4703.
- [18] a) T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, 12, 347. b) M. T. Bowers (ed.), *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, New York, **1979**, Vol. 1.
- [19] L. Bass, T. Su, W. J. Chesnavich, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 34, 119.
- [20] a) T. Weiske, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1985. b) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 368. c) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970.
- [21] C. A. Schalley, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1997; C. A. Schalley, *Gas-Phase Ion Chemistry of Peroxides*, Shaker, Herzogenrath, 1997.
- [22] a) E. Melton, *Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions*, Dekker, New York, 1970. b) D. H. Williams, I. Howe, *Principles of Organic Mass Spectrometry*, McGraw Hill, London, 1972. c) K. Levsen, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, VCH, Weinheim, 1978. d) H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, VCH, Weinheim, 1992.
- [23] a) M. S. B. Munson, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2621. b) R. C. Burnier, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 1641. c) R. A. Forbes, E. C. Tews, B. S. Freiser, M. B. Wise, S. P. Perone, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 684. d) R. A. Forbes, E. C. Tews, Y. Huang, B. S. Freiser, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1937.
- [24] K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLucky, *Mass Spectrometry/Mass Spektrometry: Techniques and Application of Tandem Mass spectrometry*, VCH, New York, 1988.
- [25] C. Fenselau, R. J. Cotter, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 501.
- [26] S. W. Froelicher, B. S. Freiser, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2853.

- [27] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli, G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [28] D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, 146/147, 183.
- [29] a) R. G. Cooks, *Collision Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1978. b) A. A. Mommers, *Ph. D. Thesis*, Rijksuniversiteit Utrecht, 1985.
- [30] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20, 169.
- [31] M. M. Bursey, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 555.
- [32] a) F. A. White, G. M. Wood, *Mass Spectrometry, Applications in Science and Engineering*, Wiley, New York, 1986. b) N. M. M. Nibbering, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 279. c) B. Asamototo (Ed.), *FT-ICR/MS: Analytical Application of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*, VCH, Weinheim, 1991. d) C. Köster, M. S. Kahr, J. A. Castoro, C. L. Wilkins, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, 11, 495. e) M. B. Comisarow, A. G. Marshall, *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 581.
- [33] Für eine detaillierte Beschreibung des FT-ICR, siehe: a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243. b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621. c) K. Eller, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1991.
- [34] A. G. Marshall, F. R. Verdun, *Fourier Transform in NMR, Optical and Mass Spectrometry: A User's Handbook*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [35] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98.
- [36] A. Fürstner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 150.
- [37] a) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49. b) K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3702.
- [38] a) P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4436. b) T. Inukai, M. Kasai, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3567. c) T. Inukai, T. Kojima, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 869. d) F. Fringuelli, F. Pizzo, A. Taticchi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2802. e) F. K. Brown, K. N. Houk, D. J. Burnell, Z. Valenta, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3050. f) S. Otto, F. Bertonicin, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7702.
- [39] R. Bakhtiar, J. J. Drader, D. B. J. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8304.
- [40] Für frühere Studien zu M^+ -vermittelten Cyclisierungen in der Gasphase, siehe: a) R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* **1989**, 8, 2447. b) S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3511. c) D. Schröder, D. Sülzle, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 110, 145. d) C. Heinemann, H. H. Cornehl, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 201 und darin zitierte Referenzen. e) Siehe auch: B. C. Guo, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6152.

- [41] a) M. C. Holthausen, A. Fiedler, W. Koch, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2282; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6236. b) M. Hendrickx, M. Ceulemanns, L. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 8. c) M. C. Holthausen, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9932.
- [42] Für eine hervorragende Diskussion dieses fundamentalen Problems im Zusammenhang mit der Retro-Diels-Alder-Femtosekunden-Dynamik, siehe: B. A. Horn, I. L. Herek, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8755 und darin zitierte Referenzen.
- [43] a) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7492. b) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 72.
- [44] K. Seemeyer, D. Schröder, M. Kempf, O. Lettau, J. Müller, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 4465.
- [45] L. Capron, H. Mestdagh, C. Rolando, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178 – 180*, 269.
- [46] a) J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1988**, *7*, 194. b) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *91*, 123. c) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2039. d) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2049.
- [47] a) Zu den Reaktionen von Cu^+ mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, siehe: D. K. Macmillan, M. L. Gross, C. Schulze, H. Schwarz, *Organometallics* **1992**, *11*, 2079. b) A. Dahrouch, H. Mestdagh, C. J. Rolando, *Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1994**, *91*, 443.
- [48] a) R. Georgiadis, E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4251. (b) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1674.
- [49] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308.
- [50] a) J. S. Splitter, F. Turecek, *Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry*, VCH, Weinheim, 1994. b) Y. S. Nekraskov, D. V. Zagorevskii, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 733. c) T. Prüsse, A. Fiedler, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1127. d) K. Seemeyer, T. Prüsse, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1632. e) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8818. f) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5857. g) G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8192. h) G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2273.
- [51] a) K. Eller, T. Drewello, W. Zummack, T. Allspach, U. Annen, M. Regitz, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4228. b) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243.
- [52] M. Arthurs, M. Sloan, M. G. B. Drew, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 794.
- [53] Y. Huang, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5085.

- [54] E. Gey, B. Ondruschka, H. Bögel, *J. prakt. Chem.* **1990**, 332, 519.
- [55] Zur photochemischen Isomerisierung von 1-Vinylcyclopenta-1,3-dien in der kondensierten Phase, siehe: L. J. M. van de Ven, J. L. M. Keulemans-Lebbink, J. W. de Haan, H. Kloosterziel, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 102, 1509.
- [56] a) D. K. MacMillan, R. N. Hayes, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7801. b) H. Becker, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D 83, 1995.
- [57] a) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass. Spectrom. Rev.* **1983**, 2, 77. b) K. Schroeter, C. A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1997**, 16, 986.
- [58] a) K. Seemeyer, T. Prüsse, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 133. b) K. Seemeyer, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2384. c) K. Seemeyer, R. H. Hertwig, J. Hrušák, W. Koch, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 4409. d) R. Hertwig, K. Seemeyer, H. Schwarz, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1315.
- [59] a) A. C. Cope, A. C. Haven, Jr., F. L. Ramp, E. R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4867. b) R. Huisgen, G. Boche, A. Dahmen, W. Hechtel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 50, 5215.
- [60] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525.
- [61] K. Seemeyer, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1995.
- [62] Formal müsste ein CA-Spektrum von $29/\text{Fe}^+$, dessen Mutterion mit B(1)/E(1)/B(2) selektiert wurde, mit dem MI/CA von $[27/\text{Fe}^+ - \text{H}_2]$ verglichen werden. Das entsprechende CA-Spektrum von $29/\text{Fe}^+$ ist jedoch äußerst intensitätsschwach, so dass hier mit dem B(1)/E(1)-selektierenden Experiment verglichen wurde, was aber keine Auswirkungen auf den qualitativen Vergleich, sondern höchstens geringen Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse haben sollte, die ohnehin durch die inneren Energien beeinflusst werden.
- [63] a) L. Doretti, A. M. Maccioni, P. Traldi, *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* **1986**, 13, 381. b) K. Vékey, *Mass Spectrom. Rev.* **1995**, 14, 195.
- [64] D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *Organomet.* **1993**, 12, 1079.
- [65] Siehe Ref. [3b] und darin zitierte Referenzen.
- [66] Es sei angemerkt, dass die Strukturen $27/\text{Fe}^+$ und $42/\text{Fe}^+$ in der Ionenquelle auch durch anfängliche Bildung von Indanon/Acetylen/ Fe^+ -Komplexen und anschließendem CO-Verlust erzeugt werden können.
- [67] F. Hein, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 159.
- [68] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 665.
- [69] a) G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, (Eds.) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3-6, Pergamon Press, New York, 1982. b) Für eine historische Abhandlung, siehe: J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art*; (Ed.: V. M..

- Kisakürek) HVCA, Basel, 1993. c) D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1585. d) M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 439.
- [70] a) F. Meyer, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9740. b) Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel zu mit kollisionsaktivierter Dissoziation bestimmten BDEn M^+ -Ligand, siehe: M. T. Rogers, P. B. Armentrout, *Mass Spectrom. Rev.* **2000**, 19, 215.
- [71] K. F. Willney, C. S. Yeh, D. L. Robbins, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9106.
- [72] a) D. Stöckigt, J. Hrušák, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, 149/150, 1. b) R. C. Dunbar, S. J. Klippenstein, J. Hrušák, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5277.
- [73] a) C.-Y. Lin, R. C. Dunbar, *Organometallics* **1997**, 16, 2691. b) B. P. Poznaik, R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10439.
- [74] a) C. W. Bauschlicher, Jr., H. Partridge, S. R. Langhoff, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3273. b) N. L. Ma, K. M. Ng, C. W. Tsang, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 277, 306.
- [75] a) N. F. Dalleska, K. Honma, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3519. b) P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry*, (Ed.: B. S. Freiser) Kluwer, Dordrecht, 1995, S. 1.
- [76] J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 481.
- [77] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 261, 163.
- [78] Der maximale Fehler, der durch Spektrenmittlung festgestellt werden konnte, lag bei ± 0.1 kcal/mol für die relativen BDEn von methylsubstituierten Aromaten, Heteroaromaten und kondensierten Aromaten und bei 0.2 kcal/mol für heteroatomsubstituierte Aromaten. Quervergleiche, in denen die BDEn von drei verschiedenen Liganden unabhängig voneinander verglichen wurden, bestätigen dieses obere Limit. Der Vergleich von Benzol, Toluol und Phenol für Fe^+ z.B. ergibt für $\Delta BDE(\text{Toluol/Benzol}) = 2.2$ kcal/mol, $\Delta BDE(\text{Toluol/Phenol}) = 1.8$ kcal/mol, $\Delta BDE(\text{Phenol/Benzol}) = 0.4$ kcal/mol eine exzellente Übereinstimmung. Die ermittelten relativen Werte wurden unter Verwendung der von Armentrout und Mitarbeitern (Ref. [70]) experimentell bestimmten Ergebnisse für die BDEn($\text{Benzol-}M^+$) als Ankerpunkt in absolute Werte umgerechnet. Dabei wurden die Fehler der relativen und absoluten BDEn aufsummiert.
- [79] a) A. Bjarnason, J. W. Taylor, *Organometallics* **1989**, 8, 2020. b) Y. Huang, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2052. c) Y. Huang, D. R. A. Ranatunga, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4796. d) A. Bjarnason, *Organometallics* **1991**, 10, 1244. d) A. Bjarnason, *Organometallics* **1996**, 15, 3275.

- [80] Diese geringere BDE befindet sich in qualitativer Übereinstimmung mit der langsameren Bildungsgeschwindigkeit von neutralen Fluorbenzol-Vanadium-Clustern: M. Hirano, K. Judai, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4893.
- [81] Genau wie beim Fluortoluol ist das *ortho*-Isomer von Chlortoluol etwas stärker gebunden. Dennoch übersteigt ΔBDE der verschiedenen Isomere nicht den experimentellen Fehler.
- [82] S. Ma, P. Wong, S. S. Yang, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6010.
- [83] Die von Cooks und Mitarbeitern bestimmten, relevanten ΔBDE für Fe^+ betragen: $\Delta BDE(\text{Benzol} - 3-d_3\text{-Picolin}) = 1.8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta BDE(\text{Pyridin} - 3-d_3\text{-Picolin}) = 1.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta BDE(3-d_3\text{-Picolin} - 2,6\text{-Lutidin}) = 0.5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta BDE(3-d_3\text{-Picolin} - 2,4,6\text{-Collidin}) = 1.6 \text{ kcal/mol}$, siehe auch: Ref. [82].
- [84] Zu jüngeren Diskussionen der kinetischen Methode, siehe: a) P. B. Armentrout, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 74. b) L. Drahos, K. Vékey, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 79. c) R.G. Cooks, J. T. Koskinen, P. D. Thomas, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 85.
- [85] M. N. Eberlin, T. Kotiaho, B. J. Shay, S. S. Yang, G. R. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2457.
- [86] D. Schröder, R. Wesendrup, R. H. Hertwig, T. K. Dargel, H. Grauel, W. Koch, B. R. Bender, H. Schwarz, *Organomet.* **2000**, *19*, 2608.
- [87] Siehe z. B.: H. C. Brown, J. D. Brady, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3570.
- [88] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [89] S. Mecozzi, A. P. West, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2307.
- [90] D. R. Lide, (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [91] Die Ionisierungsenergien wurden entnommen aus: a) Ref. [106a]. b) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, MD, Gaithersburg, 1994.
- [92] V. Ryzhov, C.-N. Yang, S. J. Klippenstein, R. C. Dunbar, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185-187*, 913.
- [93] Siehe beispielsweise: a) J. Schwarz, *Dissertation*, Technische Universität Berlin D83, 1996; J. Schwarz, *Untersuchungen zur Struktur und Reaktivität von Organometallverbindungen in der Gasphase*, Shaker, Herzogenrath, 1996. b) P. B. Terent'ev, A. G. Kalandarishvili, *Mass Spec. Rev.* **1996**, *15*, 339. c) R. Srinivas, S. Vivekananda, S. J. Blanksby, D. Schröder, M. A. Trikoupi, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *202*, 315.
- [94] Für einige neuere Untersuchungen, siehe: a) M. Schwell, F. Dulieu, C. Gée, H.-W. Jochims, J.-L. Chotin, H. Baumgärtel, S. Leach, *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 261. b) K. H. Bennett, K. D. Cook, G. L. Seebach, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *11*, 1079.

- [95] a) T. Baer, G. D. Willett, D. Smith, J. S. Philips, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4076. b) H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 263.
- [96] D. L. Miller, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4239.
- [97] M. J. Hayward, M. A. Mabud, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1343.
- [98] J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, 68, 249.
- [99] Für eine Reihe neuerer theoretischer Studien zur Fragmentierung und Ionisierung des C_6H_6^+ -Ions siehe: a) W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1995**, 6, 513. b) W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, 7, 731. c) W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 594. d) W. J. van der Hart, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 599. e) W. J. van der Hart, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 171, 269. f) W. J. van der Hart, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, 176, 23.
- [100] a) H. M. Rosenstock, J. Dannacher, J. F. Liebman, *Radiat. Phys. Chem.* **1982**, 20, 7. b) D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 187.
- [101] a) H. W. Jochims, R. Rasekh, E. Rühl, H. Baumgärtel, S. Leach, *Chem. Phys.* **1992**, 168, 159. b) Y. Gotkis, M. Oleinikova, M. Naor, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12282. c) H. W. Jochims, E. Rühl, H. Baumgärtel, S. Tobita, S. Leach, *Astrophys. J.* **1994**, 420, 307.
- [102] Y. Ling, J. M. L. Martin, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 219.
- [103] 1,5-Hexadiin wurde synthetisiert analog zu: R. Raphael, F. J. Sondheimer, *J. Chem. Soc.* **1950**, 120.
- [104] a) E. Strum, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 862. Für die Synthese des (N,N-Dimethylaminomethyl)cyclopentadien, siehe: b) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs. Ann.* **1963**, 661, 52.
- [105] a) J. J. Nash, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11872. b) A. Nicolaides, D. M. Smith, F. Jensen, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8083.
- [106] a) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Gas Phase Ion and Neutral Thermochemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data, Suppl. 1* 1988, 17. b) A. van Orden, R. Saykally, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2313.
- [107] a) G. I. Mackay, D. K. Böhme, *Org. Mass Spectrom.* **1980**, 15, 593. b) M. S. Robinson, M. L. Polak, V. M. Bierbaum, C. H. DePuy, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6766.
- [108] Bei einer Ionisierung an der Ionisierungsschwelle von $\text{IE} = 9.93 \text{ eV}$ ist $\Delta H_f^\circ = 328 \text{ kcal/mol}$ für 1,5-Hexadiin $^{*+}$. Die Isomerisierung zu Benzol $^{*+}$ ($\Delta H_f^\circ = 233 \text{ kcal/mol}$) würde folglich 95 kcal/mol als innere Energie freisetzen. Siehe Ref. [106a] für Thermochemiedaten.

- [109] D. H. Russell, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6279.
- [110] B. T. Hill, R. R. Squires, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* **1998**, 1027.
- [111] Für weitere Beispiele von H_2^{+} -Abstraktion siehe: a) J. H. Dawson, Th. A. M. Kaandorp, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* **1977**, *12*, 330. b) P. K. Chou, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 697. c) J. J. Grabowski in *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, (Ed.: N. G. Adams, L. M. Babcock) JAI Press, Greenwich, CT, 1992, Vol. 1.
- [112] S. J. Blanksby, D. Schröder, S. Dua, J. H. Bowie, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7105.
- [113] a) G. Hornung, C. A. Schalley, M. Dieterle, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1866. b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91. c) D. Schröder, J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8446. d) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *172*, 181. e) D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2550.
- [114] J. Lee, J. J. Grabowski, *Chem Rev.* **1992**, *92*, 1611.
- [115] a) R. I. Freudental, P. W. Jones, Eds. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, Raven Press, New York, 1976. b) J. Ahrens, A. Keller, R. Kovacs, K.-H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1823, und darin zitierte Referenzen.
- [116] a) D. K. Bohme, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1487. b) D. J. De Frees, M. D. Miller, D. Talbi, F. Pauzat, Y. Ellinger, *Astrophys. J.* **1993**, *408*, 530. c) Eine kritische Betrachtung dieser Hypothese siehe: S. Schlemmer, D. J. Cook, J. A. Harrison, B. Wurfel, W. Chapman, R. J. Saykally, *Science* **1994**, *265*, 1686.
- [117] F. W. McLafferty, F. Turecek, *Interpretation of Mass Spectra*, Univ. Science Books, Mill Valley, 1993.
- [118] S. P. Ekern, A. G. Marshall, J. Szczepanski, M. Vala, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3498.
- [119] S. J. Pachuta, H. I. Kenttämaa, T. M. Sack, R. L. Cerny, K. B. Tomer, M. L. Ågross, R. R. Pachuta, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 657.
- [120] Y. P. Ho, R. C. Dunbar, C. Lifshitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6504.
- [121] a) C. G. MacDonalds, J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.* **1962**, *15*, 771. b) H. Budzikiewicz, R. Stolze, *Monatshefte Chem.* **1977**, *108*, 869.
- [122] Für eine experimentelle Studie des Cubenions, siehe: P. O. Staneke, S. Ingemann, P. Eaton, N. M. M. Nibbering, S. R. Kass, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6445.
- [123] Theoretische Studien haben sogar instabile Verbindungen wie Bitetrahedryl behandelt, siehe beispielsweise: a) Y. Xie, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 516. b) P. v. R. Schleyer, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1226.

- [124] Die Anzahl der theoretischen Studien über C_8H_6 -Isomere ist enorm. Eine Literaturübersicht kann aus QCLDB Database am Institute of Molecular Sciences, Okazaki, Japan, entnommen werden (s.: <http://qcldb.ims.ac.jp/login-e.html>).
- [125] R. Stolze, H. Budzikiewicz, *Monatshefte Chem.* **1978**, 109, 331.
- [126] J. M Dyke, H. Ozeki, M. Takahashi, M. C. R. Cockett, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 8926.
- [127] Für ein ähnliches Beispiel, siehe: G. Depke, M. Hanack, W. Hümmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 786.
- [128] C. A. Schalley, A. Fiedler, G. Hornung, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 626.
- [129] Auch wenn der Verlust von Acetylen aus ionisiertem Azulen sowohl über statistische (72%) als auch direkte (28%) Reaktionswege verläuft, wird dieser Unterschied in dem Verhalten der langlebigen Ionen, die in den vorliegenden Experimenten untersucht wurden, nicht offenbar, siehe: Ref. [125].
- [130] a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 485. b) A. W. McMahon, S. K. Chowdhury, A. G. Harrison, *Org. Mass Spectrom.* **1989**, 24, 620. c) D. Schröder, C. A. Schalley, N. Goldberg, J. Hrušák, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1235.
- [131] Diese Aussage ist nicht allgemein gültig. So wurden einige Transienten mit niedrigen oder sogar negativen Elektronenaffinitäten in CR- und NR-Experimenten beobachtet: a) Ref. [130c] und [113]. (b) D. Schröder, C. A. Schalley, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 185/186/187, 25.
- [132] a) R. Feng, C. Wesdemiotis, M.-Y. Zhang, M. Marchetti, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1986. b) M.-Y. Zhang, C. Wesdemiotis, M. Marchetti, P. O. Danis, J. C. Ray, B. K. Carpenter, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8341.
- [133] a) Für C_m , siehe: Ref. [106] b) Für C_mH ($m = 2, 4, 6$), siehe: J. Natterer, W. Koch, *Mol. Phys.* **1995**, 84, 691. c) Für C_3H , siehe: K. Aoki, K. Hashimoto, S. Ikuta, O. Nomura, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 527. d) Für C_5H , siehe: S. Dua, J. C. Sheldon, J. H. Bowie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1067. e) Für C_7H , siehe: D. E. Woon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 45. (f) Für C_8H , siehe: A. L. Sobolewski, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 394.
- [134] S. J. Blanksby, S. Dua, J. H. Bowie, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9949.
- [135] a) S. Kato, H. S. Lee, R. Gareyev, P. G. Wenthold, W. C. Lineberger, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7863. b) S. Kato, R. Gareyev, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5033.
- [136] Diese Ähnlichkeit trifft für alle Fragmente mit Ausnahme von $C_6H_4^+$ zu, welches auf den Verlust von Acetylen zurückzuführen ist und das sehr viel intensiver als in den CA-Spektren

in Abbildung 5-17a und b ist. Diese Ausnahme unterstützt wiederum die oben gemachte Annahme, dass der Verlust von Acetylen gegenüber internen Energieeffekten empfindlich ist. Daher sinkt im Vergleich zu anderen Fragmenten die relative Intensität von $C_6H_4^+$ mit zunehmender innerer Energie der $C_8H_6^+$ -Kationen.

- [137] In ähnlicher Weise ist der Isotopenaustausch in NR-Spektren reduziert, siehe: D. E. Drinkwater, F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 378.
- [138] Die folgenden Überlegungen wurden auf Grundlage von thermochemischen Daten gemacht, die in Ref. [106a] gegeben sind: Wenn von den folgenden Prozessen (i) $HC\equiv C-C\equiv C-C\equiv CH$ (155 kcal/mol) + $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (90 kcal/mol) \rightarrow $HC\equiv C-C\equiv CH$ (105 kcal/mol) + $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (unbekannt), (ii) 2 $H_3C-C\equiv CH$ (45 kcal/mol) + $HC\equiv C-C\equiv C-C\equiv CH$ (155 kcal/mol) \rightarrow 2 $HC\equiv CH$ (55 kcal/mol) + $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (unbekannt), und (iii) 2 $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (90 kcal/mol) \rightarrow $H_3C-C\equiv C-CH_3$ (35 kcal/mol) + $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (unbekannt) angenommen wird, mehr oder weniger thermoneutral zu verlaufen, können die $\Delta_f H^\circ$ (**56**) Werte von (i) 140, (ii) 135 und (iii) 145 kcal/mol abgeleitet werden. Man beachte, daß die entsprechenden Reaktionen der niedrigeren Homologe die bekannte Bildungsenthalpie von 2,4-Hexadiin innerhalb eines Fehlers von ± 5 kcal/mol voraussagen.
- [139] F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung, E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 2171.
- [140] Eine Möglichkeit ist die Verwendung von Alkalimetallen, siehe: S. Hayakawa, H. Endoh, K. Arakawa, N. Morishita, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 171, 209.
- [141] a) G. Koster, C. Lifshitz, J. M. L. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 11, 2383. b) W. Cui, B. Hadas, B. Cao, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 27, 104.
- [142] C. Köppel, H. Schwarz, F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **1974**, 9, 324.
- [143] In Ref. [142] wurde das *all-trans*-Isomer in Betracht gezogen; im weiteren Zusammenhang wurden jedoch stereochemische Aspekte nicht berücksichtigt.
- [144] Ref. [142] gibt den Fehler der gemessenen IE mit ± 0.1 eV an; außerdem wurde $\Delta_f H^\circ$ (**65**) = 97.8 kcal/mol für das neutrale Diendiin mit Hilfe von Inkrementregeln bestimmt.
- [145] Während IE (**56**) = 8.6 eV (Ref. [139]) und IE (**65**) = 7.8 eV (Ref. [142]) plausibel erscheinen, sollten die angegebenen Bildungsenthalpien für die neutralen Polyine **56** und **65** mit Vorsicht betrachtet werden. Obwohl das durchkonjugierte Diendiin **65** sicherlich stabiler als **56** ist, ist der Unterschied von 40 kcal/mol zwischen $\Delta_f H^\circ$ (**56**) \approx 140 kcal/mol (Ref. [139]) und $\Delta_f H^\circ$ (**65**) = 97.8 kcal/mol (Ref. [143]) unerwartet groß. Die Bildungsenthalpie von 2,4-Hexadiin z. B. ist nur um 6 kcal/mol höher als die von Hexa-1,5-dien-3-in (Ref. [106a]).
- [146] T. Bally, *Chimia* **1994**, 48, 378.

- [147] Für ähnliche Effekte bei der Ringöffnung von Phenylradikalen, siehe: a) M. J. S. Dewar, W. C. Gardiner, Jr., M. Frenklach, I. Oref, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4456. b) J. H. Huang, K.-L. Han, W.-Q. Deng, G.-Z. He, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 205.
- [148] a) H. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3985. b) für die Synthese von syn-o,o'-Dibenzol, siehe: N. C. Yang, B. J. Hrnjez, M. G. Horner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3158.
- [149] a) J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3658. b) R. Gleiter, K. Gubernator, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1247. c) R. Gleiter, H. Zimmermann, W.-D. Fessner, H. Prinzbach *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3856. d) G. W. Schriver, D. J. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4723. e) T. Noh, N. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9412. f) H. Gan, M. G. Horner, B. J. Hrnjez, T. A. McCormack, J. L. King, Z. Gasyna, G. Chen, R. Gleiter, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12098.
- [150] a) R. Engelke, P. J. Hay, D. A. Kleier, W. R. Wadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5439. b) W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lenmartz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1. c) T. Noh, H. Gan, S. Halfon, B. J. Hrnjez, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7470.
- [151] a) H. Röttele, G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *1*, 61. b) N. C. Yang, T. Noh, H. Gan, S. Halfon, B. J. Hrnjez, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5919. c) C. Cometta-Morini, H. Baumann, J. F. M. Oth, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, *277*, 15. d) C. Cometta-Morini, H. Baumann, J. F. M. Oth, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, *277*, 31.
- [152] G. D. Reddy, O. Wiest, T. Hudlicky, V. Schapiro, D. Gonzalez, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2860.
- [153] A. Ledwith, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 133.
- [154] Die Bindungsenergie des Benzoldimers 67^{*+} wurde mehrfach revidiert, angefangen von früheren Werten von ungefähr 15-17 kcal/mol bis hin zu $\Delta H_0(67^{*+}) = 20.6 \pm 1.0$ kcal/mol: a) M. Meot-Ner, R. Hamlet, E. D. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5466. b) J. R. Grover, E. A. Walters, E. T. Hui, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3231. c) K. Hiraoka, S. Fujimaki, K. Aruga, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8413.
- [155] a) H. Becker, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1096. b) C. A. Schalley, R. Wesendrup, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7711.
- [156] a) P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 5893. b) P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3937.
- [157] Genau genommen sind alle hier in Betracht gezogenen $C_{12}H_{12}^{*+}$ -Radikalkationen ionisierte Dimere von Benzol. Soweit es die Nomenklatur in Abbildung 6-1 betrifft, werden intaktes

Dibenzol hier als **66⁺** (intakte Cyclobutaneinheit), das gut untersuchte Dimer von Benzol als **67⁺** (keine Cyclobutaneinheit) und die biscyclohexadienylartige Struktur als **68⁺** (eine C-C-Bindung der Cyclobutaneinheit ist noch intakt) bezeichnet.

- [158] a) R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12253.
- [159] Y.-P. Ho, R. C. Dunbar, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 175.
- [160] M. F. Vernon, J. M. Lisly, H. S. Kwok, D. J. Krajnovich, A. Tramer, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3327.
- [161] Die intensivsten $C_mH_n^+$ -Fragmente im $^+NR^+$ Spektrum von **66⁺** sind: $m/z = 153$ ($C_{12}H_9^+$) 100 %, 139 ($C_{11}H_7^+$) 31 %, 126 ($C_{10}H_6^+$) 32 %, 113 ($C_9H_5^+$) 17 %, 99 ($C_8H_3^+$) 33 %, 87 ($C_7H_3^+$) 30 %, 78 ($C_6H_6^+$) 43 %, 74 ($C_6H_2^+$) 70 %, 63 ($C_5H_3^+$) 58 %, 50 ($C_4H_2^+$) 83 %, 37 (C_3H^+) 99 %, 27 ($C_2H_3^+$) 42 %.
- [162] Die intensivsten $C_mH_n^+$ -Fragmente im $^-CR^+$ Spektrum von **66⁻** sind: $m/z = 156$ ($C_{12}H_{12}^+$) 86 %, 155 ($C_{12}H_{11}^+$) 61 %, 154 ($C_{12}H_{10}^+$) 100 %, 153 ($C_{12}H_9^+$) 51 %, 140 ($C_{11}H_8^+$) 15 %, 128 ($C_{10}H_8^+$) 27 %, 115 ($C_9H_7^+$) 14 %, 102 ($C_8H_6^+$) 11 %, 89 ($C_7H_5^+$) 9 %, 78 ($C_6H_6^+$) 7 %, 77 ($C_6H_5^+$) 18 %, 63 ($C_5H_3^+$) 15 %, 50 ($C_4H_2^+$) 14 %, 39 ($C_3H_3^+$) 13 %, 28 ($C_2H_4^+$) 3 %.
- [163] a) D. J. Bellville; N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2667. b) P. G. Gassman, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7993. c) P. G. Gassman, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6085. d) N. Schmittel, S. Kiau, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1391.
- [164] D. W. Reynolds, K. T. Lorenz, H.-S. Chiou, D. J. Bellville, R. A. Pabon, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4960.
- [165] L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, 1995.
- [166] D. V. Zagorevskii, J. L. Holmes, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 928.
- [167] $^+NR^+$ -Spektrum von **66/Cr⁺** (Intensitäten kleiner als 5% wurden vernachlässigt): $m/z = 152$ (7 %), 78 (100 %), 77 (18 %), 76 (6 %), 75 (6 %), 74 (14 %), 63 (6 %), 61 (5 %), 52 (25 %), 51 (40 %), 50 (34 %), 39 (13 %), 38 (13 %), 37 (15 %), 26 (6 %), 25 (5 %).
- [168] d_0 - und d_6 -Benzol bilden auch die formalen Trisaddukte, aber bei diesen Komplexen ergaben sich Komplikationen mit der Überlagerung von Chromcarbonylclustern.
- [169] Für eine genauere Beschreibung des experimentellen Aufbaus, siehe: T. Bally in *Radical Ionic Systems*, (Eds.: A. Lund, M. Shiotani) Kluwer, Dordrecht 1991, S. 3-54.
- [170] B. Badger, B. Brocklehurst, *Trans. Farad. Soc.* **1969**, 2576.
- [171] a) Matzinger, S.; Bally, T., *unveröffentlichte Ergebnisse*. b) Hexamethylderivate, siehe: A. Marcinek, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7761.
- [172] a) P. Jungwirth, T. Bally, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5783. b) O. Wiest, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7907.

- [173] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [174] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, L. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Repogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Releases A.5 and A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA: **1998**.
- [175] Für eine aktuelle experimentelle und theoretische Studie zu konischen Durchdringungen bei Charge-Transfer Reaktionen, siehe: A. Sinicropi, U. Pischel, R. Basosi, W. M. Nau, M. Olivucci, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4776.
- [176] M. E. Kuehne, B. F. Lambert, *Org. Synth.* **1963**, 43, 22.
- [177] N. A. Nelson, J. H. Fassnacht, J. U. Piper, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 210.
- [178] L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett, R. Haluska, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2866.
- [179] R. Kyburz, H. Schaltegger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1037.
- [180] W. Hückel, H. Bretschneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 540, 157.
- [181] W. A. Bubbs, S. Sternhell, *Austral. J. Chem.* **1976**, 29, 1685.
- [182] H. Finkelstein, *Chem. Berichte* **1959**, 92, XXXVII.
- [183] H. Noizaki, R. Noyori, N. Kozaki, *Tetrahedron*, **1964**, 20, 641.
- [184] U. Edlund, G. Bergson, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 3625.
- [185] L. J. Haynes, I. Heilbron, E. H. R. Jones, F. J. Sondheimer, *Chem. Soc.* **1947**, 1583.
- [186] L. L. Cook, E. H. R. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2883.

Publikationen

- 1) *Structure/Reactivity Relationships in the Unimolecular Gas-Phase Chemistry of Dialkyl Peroxide/ Fe^+ Complexes*
Christoph A. Schalley, Ralf Wesendrup, Detlef Schröder, Katrin Schroeter, Helmut Schwarz,
J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 12235.
- 2) *Covalent Assistance in Metal-Mediated [4+2] Cycloadditions of Butadiene and Acetylene in the Gas Phase*
Katrin Schroeter, Christoph A. Schalley, Ralf Wesendrup, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, *Organometallics*, **1997**, 16, 986.
- 3) *Substituent Effects on Fe^+ -Mediated [4+2] Cycloadditions in the Gas Phase*
Katrin Schroeter, Christoph A. Schalley, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, 1205.
- 4) *Substituent Effects on the Bond-Dissociation Energies of Cationic Arene-Transition-Metal Complexes*
Katrin Schroeter, Ralf Wesendrup, Helmut Schwarz, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 565.
- 5) *Structures of the C_8H_6^+ Cation Formed upon Loss of Acetylene from Ionized Naphthalene*
Katrin Schroeter, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 4174.
- 6) *Charge Inversion as a Structural Probe for C_6H_5^+ and C_6H_6^+ Cations*
Detlef Schröder, Katrin Schroeter, Waltraud Zummack, Helmut Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1999**, 10, 878.
- 7) *Ion Chemistry of anti-o,o'-Dibenzene*
Katrin Schroeter, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, G. Devi Reddy, Olaf Wiest, Claudio Carra, Thomas Bally, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 4422.
- 8) *Competitive ligand losses in mono- and dicationic $\text{L}'\text{FeL}^{+/2+}$ complexes (L' , L = arene): Structural insight and charge-state dependent reversals of branching ratios*
Detlef Schröder, Katrin Schroeter, Helmut Schwarz, *Int. J. Mass Spektrom.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 9) *$\text{C}_6\text{H}_6^{\bullet-}$: Mass Spectrometric Evidence of a Surprising Variety of Stable Anionic Isomers*
Katrin Schroeter, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, Sergei I. Kozhushkov, Armin de Meijere, in Vorbereitung.
- 10) *Bond-Dissoziation Energies of Fe^+ -Pyridine Complexes: Substituent Effects and Comparison to Fe^+ -Benzene Derivatives*
Katrin Schroeter, Detlef Schröder, Helmut Schwarz, in Vorbereitung.

Bildungsweg

Name	Katrin Schroeter
Geburt	07.12.1969 in Berlin
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1976 – 1982	Erpelgrund-Schule (Grundschule) in Berlin
1982 – 1986	Gabriele-von-Bülow-Oberschule (Gymnasium) in Berlin
1986 – 1989	Oberstufenzentrum für Chemie, Physik und Biologie (Gymnasiale Oberstufe) in Berlin
1989	Abitur

Berufsausbildung

1989 – 1990	Oberstufenzentrum für Chemie, Physik und Biologie (Berufsfachschule) in Berlin
1990	Abschluss als "Staatlich geprüfter Chemisch-technischer Assistent"

Studium

1990 – 1992	Grundstudium der Chemie an der Technischen Universität Berlin
1992 – 1993	Studium der Chemie an der University of Kent at Canterbury, UK Forschungsarbeit bei Dr. J. D. Wright zum Thema „Sol-Gel Glasses Doped With Charge-Transfer Complexes“
1993 – 1996	Studium der Chemie an der Technischen Universität Berlin Diplomarbeit bei Prof. Dr. Drs. h.c. Helmut Schwarz zum Thema „Regio- und Stereochemie von Übergangsmetall-vermittelten [4+2]- Cycloadditionen“
1994 – 1996	Wissenschaftliche Hilfskraft im Arbeitskreis von Prof. H. Schwarz
1995	Klaus-Koch-Stipendium der Technischen Universität Berlin

Promotion

seit 1996	Anfertigung der Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Helmut Schwarz zum Thema „Gasphasenstudien zu aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Übergangsmetallkomplexe“
-----------	---

